WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Bliro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

C11D 17/06, 11/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 91/02047

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

21. Februar 1991 (21.02.91)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/01247

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Juli 1990 (31.07.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 26 253.7 P 40 10 533.4 9. August 1989 (09.08.89)

DE 2. April 1990 (02.04.90)

(71) Annelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CARDUCK, Franz-Josef
[DE/DE]; Landstraße 18, D-5657 Haan (DE). PAWELCZYK, Hubert [DE/DE]; Alt Eller 23, D-4000
Düsseldorf (DE). RÄHSE, Wilfried [DE/DE]; Bahlenstraße 168, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschendsudberg 50, D-5600 Wuppertal
12 (DE). SMULDERS, Eduard [NL/DE]; Menzelweg
15, D-4010 Hilden (DE). VOGT, Günther [DE/DE];
Brucknerstraße 13, D-4154 Tönisvorst 2 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches P ropäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: MANUFACTURE OF COMPACTED GRANULES FOR WASHING AGENTS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VERDICHTETER GRANULATE FÜR WASCHMITTEL

(57) Abstract

Compacted granules of given particle size are obtained from preliminary mixtures of at least partly solid constituents of washing and cleaning agents by addition of water-soluble, water-dispersible or water-emulsifiable plasticizers and/or lubricants. The preliminary mixture is worked into a homogeneous mass and extruded at pressures of 25 to 200 bar through perforated moulds with apertures whose width is equal to the given granule size. The compacted extrudates are reduced to the given granule size. The process is suitable for manufacturing concentrates for domestic and industrial washing and cleaning agents in the form of bulk and pourable highly compacted granules. The concentrates possess a long storage life and show no tendency to agglomer-

(57) Zusammenfassung

Verdichtete Granulate vorbestimmter Teilchengröße werden aus Vorgemischen von wenigstens anteilsweise festen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln unter Zusatz von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln erhalten, wobei die Vorgemische zu einer homogenen Masse verarbeitet und bei Drucken zwischen 25 und 200 bar über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpreßt werden. Die austretenden verdichteten Stränge werden auf die vorbestimmte Granulatdimension zerkleinert. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung lagerstabiler und verklebungsfreier Konzentrate für Wasch- und Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe in schütt- und rieselfähiger hochverdichteter Granulatform.

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
ΑU	Australien	Fl	Finnland	ML	Mail
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasillen	IT	Italien	RO	Rumānien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea.	SN	Senegal
CH	Schweiz .	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka ·	TD	Tschad
DB	Doutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

Herstellung verdichteter Granulate für Waschmittel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate, die durch Anwendung des Verfahrens gewonnenen Granulate sowie diese enthaltende, lagerstabile und rieselfähige Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate.

Auf dem Gebiet fester und rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, insbesondere auf dem Gebiet der pulverförmigen Waschmittel für Textilien, besteht derzeit ein Trend zur Herstellung von Produkten mit erhöhten Schüttgewichten. Neuere Handelsprodukte dieser Art besitzen Schüttgewichte im Bereich von etwa 700 g/l. Diese Anhebung der Schüttgewichte steht im Zusammenhang mit Forderungen des Umweltschutzes nach geringerem Verpackungsanteil. In die gleiche Richtung zielen Bestrebungen, Wasch- und Reinigungsmittel in Form stärker aufkonzentrierter Gemische von Inhaltsstoffen anbieten zu können. Zunächst scheint sich hier die Reduzierung von Stellmitteln in den Konzentraten als unnötige Salzfracht anzubieten. Eine Problemlösung auf diesem Weg ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Voraussetzungen für solche Rezepturabwandlungen sind begreiflicherweise, daß einerseits die vom Verbraucher geforderte wasch- und reinigungs-technische Leistung gegenüber den heute marktüblichen Produkten wenigstens erhalten bleibt, andererseits aber auch die Lagerstabilität schüttund rieselfähiger Produkte gewährleistet ist. Wie durch einen

umfangreichen Stand der Technik dokumentiert wird, wirft die Erfüllung dieses Anforderungsprofils nicht unbeträchtliche technologische Probleme auf.

So ist aus der deutschen Patentanmeldung 20 50 560 ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel ("Nudelform") mit Schüttgewichten zwischen 500 und 900 g/l bekannt, in dem ein Vorgemisch ganz bestimmter Zusammensetzung "unter Druck" verdichtet und anschließend verstrangt wird. Es wurden dabei keine Angaben bezüglich der Höhe des anzuwendenden Druckes gemacht. Um eine Verklebung der Stränge zu verhindern, müssen diese mittels eines Luftstromes abgekühlt werden, bevor sie dann zu Stückchen bestimmter Länge zerkleinert werden. Das Schüttgewicht ist dabei umgekehrt proportional zur Länge der Stücke.

In der deutschen Patentanmeldung 21 62 353 wird ein Verfahren zur Herstellung von Enzymgranulaten und von Enzymen enthaltenden Waschmittelgranulaten, die ein Schüttgewicht zwischen 300 und 1 000 g/l aufweisen, beschrieben. Dabei wird eine mechanisch vorbearbeitete Masse unter Druck, der etwa zwischen 7 und 35 bar liegt, zu einem langen Strang verpreßt. Um ein Verkleben der Fäden zu größeren Aggregaten beim Austreten aus der Strangpresse zu verhindern, müssen sie "deplastifiziert" werden. Dies geschieht entweder durch Kühlung oder durch Verdampfung der Feuchtigkeit, des Lösungsmittels oder des Weichmachungsmittels (oberflächliche Aushärtung). Erst im Anschluß daran können die Fadenstränge in kleinere Teilstücke gewünschter Länge zerbrochen werden.

Nach der Lehre der deutschen Patentanmeldung 22 24 300 werden granulierte Waschmittel mit Schüttgewichten zwischen 300 und 800 g/l durch Extrusion und anschließende Rondierung der spaghettiähnlichen Extrudate (Marumerizer) erhalten. Dabei werden sämtliche Bestandteile in der im Endprodukt vorliegenden Menge vor der Extrusion sorgfältig miteinander vermischt. Es ist darauf zu achten, daß die Bestandteile so ausgewählt und zusammengestellt werden, daß sie bereits vor der Extrusion eine zähe oder plastische Masse

WO 91/02047 PCT/EP90/01247

- 3 -

ergeben. Variationen der Waschmittelrezepturen sind damit nur in einem beschränkten Maße möglich.

Aus der europäischen Patentanmeldung 328 880 ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Extrudaten mit Schüttgewichten um 700 bis 800 g/l bekannt, in dem ein Pulver-Vorgemisch zunächst zu spaghettiähnlichen Strängen bei erniedrigten Drucken um 0,1 bis 0,5 bar extrudiert wird. Im Anschluß daran wird der Strang in Teilstücke zerbrochen, woraufhin diese zu ganz speziellen, vorbestimmten Formen verpreßt werden. Damit die einzelnen Endprodukte dasselbe Gewicht aufweisen, wird die Zerteilung des Spaghettistranges in die Teilstücke mittels Wägung überwacht.

Hingegen beschreibt die europäische Patentanmeldung 351 937 ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Granulaten mit Schüttdichten von mindestens 650 g/l, das wiederum rezepturabhängig ist. So müssen Mittel, die 12 bis 70 Gew.-% Tenside enthalten, mindestens 15 Gew.-% an wasserlöslichen, kristallinen anorganischen Salzen beinhalten, wobei das Verhältnis kristallines Salz: Tensid den Wert 0,4 nicht unterschreiten darf. Die Mittel werden in bekannten Mischern trocken vermischt und granuliert.

Im Gegensatz dazu beschreibt die europäische Patentanmeldung 352 135 ein Verfahren zur Herstellung granularer Waschmittel mit Schüttgewichten oberhalb 650 g/l, das davon ausgeht, daß ein festes alkalisches Material in einem Mischer oder Granulator mit Schneidevorrichtung vorgelegt und flüssiges Aniontensid in der Säureform bei Temperaturen nicht über 55°C so langsam zugegeben wird, daß die Mischung während des gesamten Neutralisationsverfahrens fest bleibt. Das alkalische Material muß im Überschuß eingesetzt werden. Erst nach vollständiger Neutralisation kann der Mischung ein flüssiges Bindemittel, beispielsweise Wasser, flüssiges Niotensid oder eine wäßrige Polycarboxylat-Lösung zugesetzt werden. Die Granulierung erfolgt in bekannten Mischern und Granulatoren.

Letztendlich ist aus der US-amerikanischen Patentschrift 3,188,291 die Herstellung von Seifen-Trägern und Waschmitteln in Granulatform mit niedrigen Schüttgewichten zwischen etwa 16 und 480 g/l bekannt. Dabei wird die Masse bei Drucken zwischen etwa 82 und 165 bar extrudiert. Bei Drucken, die darüber hinaus gingen, war die Masse zu viskos und ließ sich nicht mehr extrudieren. Bei Drucken unterhalb 82 bar hingegen war die Schüttdichte zu hoch. Diese Patentschrift lehrt somit, daß bei Anwendung höherer Drucke während der Extrusion niedrige Schüttgewichte erzielt werden, während bei Absenkung des Drucks das Schüttgewicht steigt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate, die in Wasch- und Reinigungsmitteln und insbesondere in Textilwaschmitteln und Waschmittel-Konzentraten eingesetzt werden, zu entwickeln. Die Granulate sollten lagerstabil sowie schütt- und rieselfähig sein. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, die Form des einzelnen, verdichteten Granulatkorns vorherbestimmbar zu gestalten.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform das Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher.

Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile

zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die in feinteiligem Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein.

Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt.

Diesen Hilfsmitteln kommt im Rahmen der Erfindung eine polyfunktionelle Bedeutung zu. Bei der Granulatherstellung ermöglichen sie die Ausbildung des primär entstehenden Granulatkorns, indem sie bewirken, daß das Vorgemisch in eine unter hohem Druck verpreßbare Masse überführt wird, und deren gewünschtenfalls anschließende formgebende Weiterverarbeitung, die insbesondere aus der Abrundung des primär gebildeten Granulatkorns besteht. Weiterhin tragen sie zur Stabilität des Granulatkorns bei, sie bewahren seine vorbestimmte Raumform insbesondere bei der gegebenenfalls erforderlichen Abmischung mit weiteren Bestandteilen, bei der Abfüllung, beim Transport und der Lagerung des Granulats und verhindern insbesondere die Bildung unerwünschter staubförmiger Anteile. Im praktischen Einsatz des granularen Wasch- und Reinigungsmittels ermöglichen sie dann umgekehrt wieder die rasche Auflösung des Granulatkorns, da sie den Lösungs-, Emulgierungs- bzw. Dispergierungsvorgang begünstigen. Schließlich können die hier diskutierten Hilfsmittel in besonders wichtigen Ausführungsformen der Erfindung eine Eigenwirkung im Wasch- und Reinigungsprozeß insbesondere in Wechselwirkung mit anderen Mischungskomponenten besitzen.

Die als Hilfsmittel eingesetzten Plastifizier- und/oder Gleitmittel können bei Raumtemperatur fließfähig, gelartig oder pastös sein, ohne daß die Mitverwendung einer zusätzlichen Flüssigphase erforderlich ist. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel stellen Zubereitungen auf Basis tensidischer Komponenten und/oder auf Basis wasserlöslicher oder wasseremulgierbarer bzw.

wasserdispergierbarer Polymerverbindungen dar. Beispiele für ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, das ohne Mitverwendung einer zusätzlichen Flüssigphase eingesetzt werden kann, sind zahlreiche Typen der in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten nichtionischen Tenside.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden jedoch Plastifizierund/oder Gleitmittel eingesetzt, die unter Mitverwendung begrenzter Mengen an Hilfsflüssigkeiten hergestellt worden sind. Hier
kommen vorzugsweise organische Flüssigphasen in Betracht, die
wasserlöslich bzw. wassermischbar sind. Aus Gründen der Verfahrenssicherheit kann es zweckmäßig sein, vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls in Abmischung mit
Wasser, einzusetzen. Beispiele hierfür sind höher siedende, gegebenenfalls polyfunktionelle Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäBig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen. Insbesondere sind jedoch wäßrige Zubereitungen der Plastifizier- und/oder Gleitmittel bevorzugt.

Die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Tenside und/oder Polymerverbindungen werden vorteilhafterweise in derart konzentrierter Form in das Verfahren eingebracht, daß die Beschaffenheit der plastischen, gleitend verpreßbaren Masse schon mit geringen Mengen dieser Hilfsmittel eingestellt werden kann. Vorzugsweise werden die Pasten in Mengen nicht über 12 Gew.-%, insbesondere in Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, und mit besonderem Vorteil zwischen 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, eingesetzt. Geeignet sind insbesondere wenigstens 30 Gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-%ige Pasten und Gele.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Tensidzubereitungen mit einem Tensidgehalt von wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 70 Gew.-%, verwendet. Die Erfindung macht sich dabei die Tatsache zunutze, daß insbesondere diese hochkonzentrierten wäßrigen Tensidmischungen ein Zustandsbild zeigen, das als pastenförmige oder gelartige Zubereitungsform mit

Schmiermittelcharakter bezeichnet werden kann. Zusätzlich bilden die eingetragenen Tensidanteile einer weiteren Ausführungsform, in der die primär gebildeten Granulate aufgetrocknet werden, bindemittelartig wirkende Deck-Zwischenschichten die aus, mitverantwortlich für den Kornzusammenhalt sind. Anionischen Tensidsalzen. insbesondere Sulfaten und Sulfonaten, aus der breiten Palette der für Waschund Reinigungsmittel hier vorgeschlagenen Verbindungen, gegebenenfalls in Abmischung mit üblichen nichtionischen Verbindungen, kann dabei besondere Bedeutung zukommen. Als Beispiel sei bei der Herstellung von Textilwaschmitteln ein Einsatzgemisch aus mindestens zwei Pulverkomponenten (Turmpulver/Trägerbead) mit oder ohne Zusatz von Natriumperborat (Monohydrat und /oder Tetrahydrat) unter Zusatz von 2 bis 5 Gew.-% Wasser und 4 bis 8 Gew.-% einer 55- bis 65%igen Cg-C13-Alkylbenzolsulfonat-Paste (ABS-Paste) genannt. Gleichermaßen bevorzugt ist der Einsatz von 3 bis 8 Gew.-% einer 50- bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Paste eines Alkylpolyglykosids (APG) der allgemeinen Formel $RO(G)_X$, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt. Weitere bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel auf tensidischer Basis sind Mischungen aus ABS- und APG-Pasten, sowie Mischungen aus ABS-Pasten und ethoxylierten Cg-Clg-Fettalkoholen. Mischungen aus ethoxylierten Fettalkoholen und Wasser sowie Mischungen aus APG : ethoxylierter Fettalkohol : Wasser im Verhältnis 0,5-1 : 1-1,5 : 1, wobei der Gehalt an APG in diesem Fall als Aktivsubstanz und nicht als Paste gerechnet wird.

Ebenso wie der Einsatz von Tensiden ist heute die Mitverwendung von Polymerverbindungen in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln üblich, da die Polymerverbindungen beispielsweise als Gerüstsubstanzen mit der Fähigkeit zur Bindung von Wasserhärte wirken. Beispiele hierfür sind Polymere mit einem Gehalt an Carboxylgruppen, die auch in der Salzform z. B. als Alkalisalz vorliegen

können, wie die Natrium- oder Kaliumsalze homopolymerer oder copolymerer Polycarboxylate, beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylestern, Acrylamid oder Methacrylamid,—Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Aber auch zur Verbesserung des Schmutztragevermögens einer wäßrigen Waschflotte werden Polymerverbindungen eingesetzt. Beispiele hierfür sind Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Methylcellulose (MC).

Insbesondere hochkonzentrierte wäßrige Zubereitungsformen dieser Polymerverbindungen zeichnen sich wie die tensidischen Zubereitungen durch einen ausgeprägten Schmiercharakter aus, der in dem erfindungsgemäßen Verfahren die entscheidende Verarbeitungshilfe gibt. Gleichzeitig trocknen diese Polymerkomponenten bei der erfindungsgemäßen Ausbildung des Granulatkorns zu Polymerfilmen auf, die einerseits den Zusammenhalt des Korns fördern, andererseits bei Zugabe in insbesondere wäßrige Medien leicht wieder in den Zustand der Lösung bzw. Emulgierung oder Dispergierung übergehen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3 bis 8 Gew.-% einer 30 bis 50 Gew.-%igen Lösung eine Polymers, insbesondere eines Copolymers aus Acrylsäure und Maleinsäure, in Wasser als Plastifizierund/oder Gleitmittel. Vorteilhaft sind ebenso Mischungen aus diesen Polymerlösungen und den tensidischen, insbesondere aniontensidischen Plastifizier- und/oder Gleitmitteln.

Die Praxis kennt zahlreiche weitere natürliche oder synthetische Polymertypen, die hier ebenso erfindungsgemäß als Plastifizierund/oder Gleitmittel Verwendung finden können. Lediglich als Beispiele seien hier Gelatine, Stärke und Stärkederivate sowie Polyvinylalkohol genannt.

Aus Gründen der hinreichenden Durchfeuchtung bzw. um ein Stauben des Vorgemisches zu vermeiden, können geringfügig größere Flüssigkeitsmengen benötigt werden. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, diese zusätzlichen Anteile als solche dem Vorgemisch und nicht etwa die als Gleitmittel eingesetzten Tensidpasten und/oder Polymerlösungen stärker zu verdünnen. Die Einführung solcher Flüssigkeitsmengen kann vor, während oder nach der Einarbeitung des Plastifizier- und/oder Gleitmittels erfolgen, wobei der Zusatz vor der Einarbeitung des Plastifizier- und/oder Gleitmittels bevorzugt ist. Es kommen jedoch nur derart beschränkte Mengen an Flüssigphase(n) zum Einsatz, daß zunächst beim einfachen Vermischen eine rieselfähige, pulverförmige Struktur des Vorgemisches auch nach der Zugabe des Plastifizier- und/oder Gleitmittels erhalten bleibt. Der Gehalt des jeweiligen Stoffgemisches an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser liegt in dieser Verarbeitungsstufe vorzugsweise bei bis zu 12 Gew.%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 8 Gew.-%. Eingeschlossen ist in diesem Betrag der Wasseranteil, der über das Plastifizierhilfsmittel mit Schmiercharakter eingetragen wird.

Gewünschtenfalls können nach der Zugabe des Plastifizier- und/oder Gleitmittels auch noch weitere Feststoffe zu dem Vorgemisch zugegeben werden. Die Gesamtmasse wird kurz nachgemischt, wobei ein festes bevorzugt rieselfähiges Vorgemisch anfällt, das zur Beschickung einer Homogenisierungsanlage geeignet ist.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. In der Regel kann es zweckmäßig sein, in diesem Schritt der Homogenisierung eine sichere Temperaturkontrolle des zu verarbeitenden Gemisches zu wahren, wobei im Einzelfall die Zusammensetzung des Gemisches für den jeweilig optimalen Temperaturbereich

mitbestimmend sein kann. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zur gewünschten Temperatursteigerung führen. Mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise maximal etwa 60 bis 70°C werden in der Regel nicht überschritten. Bei der temperaturempfindlichen Substanzen Mitverarbeitung von beispielsweise Perboratverbindungen kann die Einhaltung niedrigerer Temperaturen (beispielsweise etwa 40 bis 45°C) vorteilhaft sein.

Unter der Schereinwirkung der Knetvorrichtung und des sich darin aufbauenden hohen Druckes von 25 bis 200 bar, vorzugsweise 30 bis 200 bar, wird das Vorgemisch so intensiv durchmischt und verknetet, daß das zuvor fest und trocken erscheinende Gemisch zur verdichteten, plastifizierten und formgebend verpreßbaren Masse aufgearbeitet wird. Gleichzeitig wird dadurch die Schneidfähigkeit des homogenisierten Gemisches sichergestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das rieselfähige Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60°C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 50 bis 200 bar, inspesondere bei Drucken von 80 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsemplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern zerkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Absolute Teilchengrößen können beispielsweise im Bereich von einigen Zehntel Millimeter bis zu einigen Zentimetern liegen, beispielsweise also im Bereich von

etwa 0,3 mm bis zu 1 bis 2 cm. Im allgemeinen werden allerdings Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt sein. Wichtige Ausführungsformen der Erfindung sehen hier die Herstellung vom einheitlichen Granulatkorn mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor.

Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulatkorns liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1: 1 bis etwa 3: 1.

Die erfindungsgemäßen Arbeitsschritte der Homogenisierung, der Verdichtung und der Verpressung des jeweils eingesetzten Vorgemisches benötigen nur sehr kurze Zeiträume. Üblicherweise werden Zeiträume im Minutenbereich, vorzugsweise weniger als 5 Minuten und insbesondere nicht mehr als 3 Minuten benötigt, um vom Vorgemisch bis zum verdichteten plastifizierten primären Granulatkorn zu kommen.

Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, gegebenenfalls aber in Abhängigkeit von der Rezeptur vorteilhaft, die strangförmig aus der Lochplatte austretende Masse durch Schockkühlung, insbesondere durch Einblasen von Kaltluft in den Granulier-Messerbereich wenigstens oberflächlich partiell abzukühlen. Gleichzeitig findet eine partielle Entfernung von Oberflächenwasser des gebildeten Primärgranulats statt. Falls erforderlich, kann das Verkleben der noch plastifizierten Granulatkörner auf diese Weise sicher verhindert werden.

Die Granulierung in diesem ersten homogenisierenden Verfahrensschritt ist allerdings nicht auf die Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches über Extruderschnecken und im Extruderkopf angeordnete Lochplatten der beschriebenen Art eingeschränkt. Auch durch ähnliche, übliche Granuliereinrichtungen, beispielsweise Pelletpressen, 1- und 2-Wellen-Extruder, Planetwalzenextruder,

×

lassen sich erfindungsgemäß plastifizierte, verdichtete und homogenisierte Stoffgemische zu kornförmigem Gut granulieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das noch plastische, feuchte Primärgranulat zunächst einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt. Hierbei werden die am Rohgranulat vorliegenden Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Durch Mitverwendung geringer Mengen an Trockenpulver in dieser Stufe der abschließenden formgebenden Verarbeitung läßt sich ein unerwünschtes Verkleben der Granulatkörner miteinander vor ihrer abschließenden Trocknung mit Sicherheit ausschließen. Für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Trockenpulver können pulverförmige Wertstoffe oder auch entsprechende Inertstoffe sein. Ein in diesem Zusammenhang besonders geeigneter Wertstoff ist beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver.

Diese abschließende Formgebung des noch feuchten Granulats aus der Extrudergranulierung kann in marktgängigen Rondiergeräten chargenweise bzw. kontinuierlich erfolgen. Geeignet sind beispielsweise entsprechende Rondiergeräte mit rotierender Bodenscheibe, wobei durch Variation der Granulat-Verweilzeit im Rondiergerät und/oder der Rotationsgeschwindigkeit der Gerätescheibe der gewünschte Abrundungsgrad eingestellt werden kann.

Im Anschluß daran wird das abschließend geformte Granulatkorn vorzugsweise einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt, in dem bei mäßig angehobenen Zulufttemperaturen, insbesondere bis maximal 80°C entsprechend mäßige Produkt-Endtemperaturen von beispielsweise zwischen 55 bis 60°C eingestellt, dann aber auch nicht überschritten werden. Nach hinreichender Trocknung erfolgt die Kühlung des Produkts beispielsweise mit Kaltluft. Hier kann der Gehalt an freiem Wasser im Granulat abgesenkt werden. Bevorzugte Restgehalte an nicht gebundenem Wasser liegen bei Werten bis etwa 1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Das anfallende sehr staubarme

WO 91/02047 PCT/EP90/01247

Produkt kann zur Entfernung geringer mitgebildeter Grobanteile klassiert, beispielsweise abgesiebt werden. Der erfindungsgemäß einzustellende Kornanteil liegt dabei in aller Regel oberhalb 90 %, vorzugsweise oberhalb 95 % des granulierten Materials. Wahlweise ist es möglich, diesen Trocknungsschritt auch direkt im Anschluß an die Verpressung des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Wenigstens anteilsweise ist aber auch die "innere Trocknung" der Granulate möglich: Durch die Mitverwendung von feuchtigkeitsbindenden Bestandteilen im Vorgemisch kann in der kurzen Verarbeitungszeitspanne der plastifizierende Effekt der vorgelegten Flüssiganteile ausgenutzt werden; dann findet durch die Bindung wenigstens partieller Anteile dieser Flüssiganteile durch die eingemischten Bestandteile eine Trocknung des Granulats "von innen heraus" statt, so daß die äußere Trocknung abgekürzt werden kann oder ganz entfällt. Bestandteile, die in der Lage sind, Wasser in Form von Kristallwasser zu binden, sind beispielsweise Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat in wasserfreier oder wasserarmer Form oder auch ein von Kristallwasser anteilsweise befreiter Zeolith.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die primär gebildeten und noch plastischen Granulatkörner vor, während und /oder nach einer gegebenenfalls vorgenommenen Abrundung mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt werden. Vorzugsweise können aber auch beispielsweise empfindliche, insbesondere temperaturempfindliche Rezepturbestandteile dem aufgetrockneten Granulat zugegeben, z. B. aufgesprüht und/oder als getrennt ausgebildetes Korn unter Ausbildung eines Mehrkorngemisches zugemischt werden. Die Erfindung erfaßt dabei mit ihren auf neuartige Weise hergestellten Granulaten sowohl den Bereich gebrauchsfertiger Mehrstoffgemische in Form einheitlicher Granulatkörner als auch Teilprodukte, die zur Rezepturvervollständigung noch der Abmischung mit weiteren Bestandteilen des jeweils betroffenen Wasch- und Reinigungsmittels

bedürfen. Vorteilhafterweise sind mehr als 60 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% des Gesamtstoffgemisches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Granulate mit hochverdichteter und fester Kornstruktur.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden Granulatsysteme eingesetzt, die eine Kombination von Granulaten unterschiedlicher Zusammensetzung darstellen. Auf diese Weise gelingt die lagerstabile Vereinigung potentiell reaktiver oder zumindest nur begrenzt verträglicher Komponenten. Ein Beispiel hierfür sind übliche Textilwaschmittel, die in der neuen Aufbereitungsform jetzt jedoch wenigstens zwei Granulattypen in Mischung miteinander einsetzen. In einer ersten, beispielsweise kugelförmigen Granulattype wird die Bleichmittelkomponente, insbesondere kristallwasserhaltiges Perborat und Natriumcarbonat unter Mitverwendung eines Anteils der Plastifizier- und/oder Gleitmittel pelletiert, in einem getrennten zweiten Granulatkorn wird der als Waschmittelbuildersubstanz eingesetzte Zeolith, insbesondere Zeolith NaA mit dem Rest der Waschmittelbestandteile verpreßt. Die Lagerstabilität des Mischproduktes substantiell beeinflussende Interaktionen zwischen Perborat und Zeolith - wie sie in pulverförmigen Aufbereitungen zu berücksichtigen sind - sind auf diese Weise ausgeschlossen. Von dieser Möglichkeit des Einsatzes von Granulatsystemen aus unterschiedlich zusammengesetzten Granulaten kann in nahezu beliebiger Kombination Gebrauch gemacht werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Granulate "recyclisiert" werden, d. h. sie können im ersten Verfahrensschritt in Kombination mit anderen Stoffen zur Herstellung des plastifizierten Vorgemisches eingesetzt werden.

Die Materialdichten im Korn und damit auch das Schüttgewicht des Granulats werden durch die bei dem Verpressen des homogenisierten Materials durch die Lochplatten eingesetzten Arbeitsdrucke maßgeblich mitbestimmt. Durch den Aufbau einer hinreichend verdichteten Grundstruktur in der zu verpressenden Masse und Einsatz

WO 91/02047 PCT/EP90/01247

entsprechend hoher Drucke lassen sich z. B. bei üblichen Textil-waschmittel-Rezepturen Schüttgewichte deutlich oberhalb 700g/l, vorzugsweise oberhalb 750 g/l und insbesondere im Bereich von etwa 800 bis annähernd 1 000 g/l verwirklichen. So sind auf der Basis handelsüblicher Textilwaschmittelformulierungen Schüttgewichte im Bereich von 850 bis 980 g/l bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit und einer bevorzugt homogenen einheitlichen kugelförmigen Kornstruktur einstellbar. In ähnlichen Ansätzen sind rieselfähige Granulate im Trockenzustand mit einheitlichen Schüttgewichten von 950 bis 980 g/l bei einer durchschnittlichen Teilchengröße der kugelförmigen Granulate im Bereich von etwa 1 mm verwirklicht worden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen sehr geringen Rückgut-Anteil aus. Der Rückgut-Anteil nach der Siebung des Granulats über ein 1,6-mm-Sieb lag jeweils im Bereich von höchstens 3 %. Analog zur konventionellen Waschmittelaufbereitung können empfindliche Rezepturbestandteile - beispielsweise Aktivatoren für Bleichmittel, Enzyme, Entschäumer insbesondere Silikonentschäumer, Parfüm und dergleichen - dem Granulat zugesetzt werden. Selbst dann werden noch immer Waschmittelprodukte mit Schüttgewichten mit Bereich von etwa 900 g/l erhalten.

Die heute marktüblichen Textilwaschmittel in Form rieselfähiger Pulver und/oder Granulate enthalten in aller Regel eine Kombination von aniontensidischen und niotensidischen Waschaktivkomponenten. Im allgemeinen machen die Aniontensidkomponenten den größeren Anteil und die Niotenside den kleineren Anteil des Tensidgemisches aus. Der Tensidgesamtgehalt für pulverförmige rieselfähige Haushaltswaschmittel liegt bei etwa 12 bis maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel. Das gilt auch für die heute auf dem Markt befindlichen Waschmittel erhöhter Schüttdichte. Demgegenüber erlaubt die Erfindung die Anwendung des geschilderten Verfahrens zur Herstellung im wesentlichen verklebungsfreier schütt- und rieselfähig lagerstabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate, inbesondere entsprechender Konzentrate

für Textilwaschmittel mit deutlich erhöhtem Gehalt an waschaktiven Tensidverbindungen. So können Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% hergestellt werden, ohne daß Verklebungen und/oder Produkterweichungen zu befürchten wären, wie sie in den marktgängigen pulverförmigen Abmischungen bei einer solchen Anhebung des Tensidgehaltes auftreten. Durch die Kombination der Maßnahmen der Verdichtung der Stoffgemische zu hohen Schüttgewichten und einer gleichzeitigen Anhebung der waschaktiven Inhaltstoffe, insbesondere der Tenside in ihrem Mengenanteil im Waschmittelgemisch wird das Ziel raumsparender und verpackungsarmer Waschmittelzubereitungen optimal verwirklicht, ohne den Bereich rieselfähiger lagerstabiler und alle sonstigen Anforderungen erfüllender Waschmittelzubereitungen verlassen zu müssen.

Die Aufbereitung von Wasch- und Reinigungsmitteln im erfindungsgemäßen Verfahrenstyp der Granulation zur vorbestimmbaren Teilchengröße bringt eine Vielzahl von Vorteilen:

Es hat sich gezeigt, daß im erfindungsgemäßen Verfahren das Bleichmittel, insbesondere Natriumperborat in Form des Monohydrats und/oder des Tetrahydrats schon in der zu plastifizierenden und dann zu verpressenden Rohmasse mitverarbeitet werden kann, ohne daß substantielle Verluste an Perborat auftreten. Damit enthält jedes Granulatkorn den vorbestimmten Perboratanteil. Der Einsatz von sprühgetrockneten Pulvern mit variablen Zumischungen ist möglich. Auf der anderen Seite sind zur Herstellung der zu verpressenden Rohmassen weder sprühgetrocknete Pulver noch vorgebildete Pulver mit Bead-Struktur erforderlich. Der Einsatz bzw. Zusatz von Schwerpulvern der einzelnen Rohstoffe ist nicht erforderlich. Die Verarbeitung der in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Niotenside wird problemlos, die in der Sprühtrocknung hier üblicherweise auftretenden Pluming-Probleme entfallen. Die Niotenside werden durch Einarbeitung in das Stoffgemisch vor der Extrusion problemlos zugeführt, sie können hier sogar

WO 91/02047 PCT/EP90/01247

- 17 -

hochkonzentriertes wäßriges Gel bzw. Paste wertvolle Verfahrenshilfe in der geschilderten Weise leisten.

Es wird die Herstellung von Waschmitteln mit erhöhtem Anteil beliebig ausgewählter Tenside bzw. Tensidmischungen möglich, die bisher nach dem Sprühtrocknungsverfahren nicht möglich gewesen ist. Die mögliche Einarbeitung von Entschäumern in flüssiger Form erspart ein Verfahren zur getrennten Herstellung von Entschäumer-Feststoffträger-Konzentraten. Dadurch entfällt die Zumischung von Entschäumer-Granulat bei der Waschmittelaufbereitung. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, den Entschäumer direkt in das Plastifizier- und/oder Gleitmittel einzumischen.

Die Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform Universalwaschmittel für Textilien, die in der neuen Angebotsform der gut rieselfähigen Granulate mit Schüttdichten oberhalb 750 g/l, insbesondere oberhalb 800 g/l beispielsweise im Bereich von 850 bis 950 g/l vorliegen und in einer besonders wichtigen Ausführungsform durch eine einheitliche Teilchenform und -größe gekennzeichnet sind. Die bevorzugte Teilchenform ist die Kugelform. Bevorzugte Teilchengrößen liegen hier im Bereich von etwa 0,5 bis 5 mm Kugeldurchmesser, insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 2 mm. Die Rezepturbestandteile können dabei nach Art und Menge den heute üblichen buildersubstanzhaltigen Textilwaschmitteln entsprechen. Es folgen allgemeine Angaben zur Zusammensetzung geeigneter Wirkstoffgemische, wobei hier insbesondere heute übliche Bestandteile von Textilwaschmitteln zusammenfassend dargestellt sind.

Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_9 - C_{15} -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} - C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der

Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus C_{12} - C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} - C_{20} -

Ferner sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

. .

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden bzw. an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der

WO 91/02047 PCT/EP90/01247

Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen.

Neben den wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R-O- $(G)_X$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder GC-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad GC-Atomen GC-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad GC-Atomen GC-At

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 µm (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Zeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger slurry (masterbatch) an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtrocknung unterworfen wird.

Erfindungsgemäß wird es möglich sein, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten masterbatch oder eines nur anteilsweise angetrockneten und damit lediglich beschränkt im Wassergehalt abgereicherten Materials der Vormischung zuzuführen.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäure, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken. Der Gehalt an Phosphaten, bezogen auf Pentanatriumtriphosphat, liegt

unter 30 Gew.-%. Es werden jedoch bevorzugt Mittel ohne Phosphatgehalt eingesetzt.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis Na₂0: SiO₂ wie 1:1 bis 1:3.5 brauchbar.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt

die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18} - C_{24} -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C_{12} - C_{20} -Alkylaminen und C_{2} - C_{6} -Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat (NaBO $_2$. H_2O_2 . H_2O_3) und das Natriumperborat-monohydrat (NaBO $_3$. H_2O_3) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat (Na $_3$ CO $_3$. 1,5 H_2 O $_3$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_3 O $_3$ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder

gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Aminotrimethylenphosphonsäure (ATP) oder Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP bzw. DETPMP) in Betracht.

<u>Beispiele</u>

Beispiele 1 bis 5

Zur Herstellung von Textilwaschmitteln in Form der erfindungsgemäßen lagerstabil rieselfähigen Granulate wurden in den in Tabelle 1 dargestellten Mischungsverhältnissen zwei zuvor getrennt gewonnene Mischungskomponenten miteinander vermischt und aufgearbeitet.

Die erste Mischungskomponente war ein sprühgetrocknetes Pulver (Turmpulver) auf Basis der folgenden Hauptkomponenten:

Tensidgemisch I 17,5 Gew.-% calcinierte Soda 35 Gew.-% Zeolith NaA, wasserfreie Substanz 22 Gew.-% Acrylsäure-Copolymer (Sokalan CP5(R)) 10 Gew.-% Wasser, gebunden 8,2 Gew.-%

Wasser, frei 1,8 Gew.-%

zum Rest übliche Waschmittelhilfsstoffe

Tensidgemisch I bestand aus Na-Dodecylbenzolsulfonat (ABS) und aus mit 5 Ethylenoxidgruppen (EO) umgesetzten Talgfettalkohol im Verhältnis 11,5: 1.

Die zweite Mischungskomponente war ein niotensidhaltiges Trägerbead, das aus den folgenden Hauptkomponenten zusammengesetzt war:

C12-C18-Fettalkohol mit 5 EO 22 Gew.-%

Zeolith NaA, wasserfreie Substanz 55 Gew.-%

Acrylsäure-Copolymer (Sokalan CP5 (R)) 3 Gew.-%

Wasser, gebunden 14,5 Gew.-%

Wasser, frei 1,3 Gew.-%

zum Rest Natriumsulfat und andere übliche Hilfsstoffe

In der nachfolgenden eingehend beschriebenen Verfahrensweise wurden die beiden Mischungsbestandteile zerkleinert und vermischt, dann wurde die benötigte Menge Wasser und die in Tabelle 1 jeweils

angegebene Menge an 55%iger wäßriger Paste von ABS zugepumpt. Abschließend wurde in den Beispielen 1 bis 3 Natriumperboratmonohydrat zugefügt und kurz nachgemischt.

Das so angefallene rieselfähige Gut wurde der homogenisierenden Verdichtung und Plastifizierung zugeführt. Die gebildete Masse wurde strangförmig extrudiert, zu zylindrischen Granulatteilchen abgeschlagen, abgerundet und aufgetrocknet.

Im einzelnen gelten die folgenden Angaben:

Vorgemisch-Herstellung

In einem Chargen-Mischer (20 Liter), ausgerüstet mit einem Messerkopf-Zerkleinerer, wurden das Turmpulver (TP) und das Trägerbead (TB) vorgelegt und 0,5 min. vermischt. Bei laufendem Mischer und Messerkopf-Zerhacker wurde die benötigte Wassermenge und anschließend die gesamte ABS-Paste über eine Schlitzdüse zugepumpt (2,5 min.). Abschließend wurde erforderlichenfalls die gesamte Menge an Na-Perborat-Monohydrat hinzugefügt und 1 min. nachgemischt. Das resultierende Vorgemisch war rieselfähig und konnte zur Beschickung der kontinuierlichen Kneter-Extruder-Anlage eingesetzt werden.

Kneter-Extruder/Granulierung

Das erhaltene Vorgemisch wurde kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf ca. 45 bis 50°C temperiert war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend durch die Extruder-Kopf-Lochdüsen-platte zu feinen Strängen (1,0 und 1,2 mm Durchmesser) extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu zylindrischen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag).

Rondierung

Das aus der Extruder-Granulierung anfallende warme und feuchte Granulat wurde in einem marktgängigem Rondiergerät vom Typ Marumerizer chargenweise oder kontinuierlich unter Zusatz von Zeolith NaA-Pulver als Pudermittel abgerundet.

Durch Variation der Granulat-Verweilzeit im Rondiergerät und der Rotationsgeschwindigkeit der Gerätescheibe wurde der gewünschte Abrundungsgrad eingestellt.

Granulat-Trocknung

Die feuchten Granulate aus dem Rondiergerät wurden in einem diskontinuierlich arbeitenden Wirbelschichttrockner bei einer Zulufttemperatur von 75 bis 80°C bis zu einer Produkttemperatur von 55 bis 60°C 15 Minuten getrocknet. Nach Abkühlung des Produktes auf 30°C mit Kaltluft wurde ein gut rieselfähiges Produkt erhalten.

Granulat-Siebung

Das sehr staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Rückgut-Anteil oberhalb 1,6 mm lag in allen Fällen im Bereich von maximal 3 %. Das gesiebt Gutkorn wurde jeweils als Ausgangsbasis für die Abmischung von Waschmittelendprodukten eingesetzt.

Tabelle 1

Extrudierfähige	Beispiele					
Vorgemische		1	2	3	4	5
Zusammensetzung (in	Gew%)		., , 		
Turmpulver		50,3	50,3	51,12	60,91	62,6
Trägerbead		23,1	23,1	23,47	28,0	28,7
Na-Perborat-Monohyd	16,0	16,0	16,27	-	-	
ABS-Paste 55%ig		8,55	8,55	4,06	8,57	4,2
Wasser, zusätzlich		2,05	2,05	5,08	2,52	4,5
Extrusionsbedingung	en					
Extruder-Druck (bar)	100	115	80	107	95
Lochdüsen (mm)	1,2	1,0	1,2	4,0	1,2
Extruder-Durchsatz	(kg/h)	60	55	50	47	40
Produkt-Austrags-						
temperatur	(°C)	53	50	46	43,5	41
Chargen-Rondierung						
Chargenzeit	(min)	1	1	1	1	1
Rotor-Umfangsge-						
schwindigkeit	(m/s)	30	30	30	30	30
Zeolith NaA-Pulver	(Gew%) 3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
<u>Wirbelschichttrockn</u>	ung					
Zulufttemperatur	(°C)	75	75	75	75	75
Produkttemperatur	(°C)	60	60	60	60	60
<u>Siebung</u>						
Granulat-Ausbeute	(%)	97	97	97	97	97
Granulat-Schüttgewi	950	960	910	890	910	
(g/1)						

<u>Beispiel 6</u>

Gemäß der Verfahrensweise aus Beispielen 1 bis 5 wurde ein Turmpulver (ABS 9 %, calcinierte Soda 25 %, Zeolith NaA (wasserfreie Substanz) 38 %, Acrylsäure-Copolymer 8 %, Wasser 15 %, zum Rest übliche Waschmittelbestandteile) in einer Einsatzmenge von 88,5 Gew.-% mit 2,5 Gew.-% Wasser, 5 Gew.-% Niotensid auf Basis C12-C18-Fettalkohol · 5 EO und 4 Gew.-% 55%iger ABS-Na-Paste versetzt und aufgearbeitet.

Es wurden lagerstabil rieselfähige Granulatkörner mit einem Schüttgewicht von 950 g/l erhalten.

Beispiel 7

Bei der Bearbeitung eines Wirkstoffgemisches aus Turmpulver und Trägerbead analog den Beispielen 1 bis 5 und Verwendung einer 40%igen Lösung des Acrylsäure-Copolymeren (Handelprodukt Sokalan CP 5(R)) in einer Menge von 4,5 Gew.-% als Plastifiziermittel und unter zusätzlicher Wasserbeigabe von 6 Gew.-% wurden wiederum lagerstabil rieselfähige und gleichwohl gut wasserlösliche Granulate in Kugelform erhalten.

Beispiel 8

Im Sinne der Lehre der Beispiele 1 bis 5 wurden die folgenden Mischungskomponenten eingesetzt:

Rieselfähiges Turmpulver auf Basis der folgenden Hauptkomponenten: 22 Gew.-% Tensidgemisch I, 2,5 Gew.-% Na-Seife auf Talgbasis, 15 Gew.-% calcinierte Soda, 7 Gew.-% Wasserglas, 26,5 Gew.-% Zeolith NaA (wasserfreie Substanz), 7,5 Gew.-% Acrylsäure-Copolymeres, 12 Gew.-% Wasser, zum Rest übliche Beistoffe.

Trägerbead auf Basis der folgenden Hauptkomponenten: 22 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol · 5 EO, Na-Seife auf Talgbasis 2 Gew.-%,

Zeolith NaA (wasserfreie Substanz) 55 Gew.-%, Acrylsäure-Copolymeres 3 Gew.-%, Wasser 15 Gew.-%.

Das gemäß der Arbeitsanweisung aus Beispielen 1 bis 5 zerkleinerte und vermischte Gut wurde mit ca. 11 Gew.-% (bezogen auf Gesamtgemisch) an 60%iger ABS-Paste versetzt und homogenisiert. Das entstehende Material wurde durch Verkneten plastifizierend verdichtet und formgebend verpreßt. Es fielen lagerbeständig (Lagerzeit: 1 Jahr) riesel- und schüttfähige, gut einspülbare Granulate in Kugelform mit Schüttdichten im Bereich von 900 bis 950 g/l an.

Beispiel 9

Ein phosphatfreies und pH-neutrales Turmpulver folgender Zusammensetzung

Tensidgemisch I 16 Gew.-%
Seife 2,8 Gew.-%
Zeolith 16,0 Gew.-%
Sokalan CP 5(R) 3,2 Gew.-%
Na₂SO₄ 58 Gew.-%
Rest übliche Kleinkomponenten

wurde mit 5 Gew.-% ABS-Paste (40%ig) intensiv vermischt und anschließend in einem Extruder zunächst plastifiziert und dann durch eine Lochscheibe mit 1,2 mm-Düsenbohrungen extrudiert. Die Temperatur wurde durch Temperierung des Mantels so geführt, daß sich Produkttemperaturen von 45 bis 50°C einstellten. Die aus der Düsenplatte ausgetretenen verdichteten Massestränge wurden durch umlaufende Messer abgeschnitten und dabei zylinderförmige Partikel mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 1 gewonnen. Die noch warmen Partikel wurden in einem Marumerizer unter Zusatz von 2 Gew.-% Zeolith NaA-Pulver verrundet und wie zuvor beschrieben in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Nach Trocknung wurden Produkte mit Schüttgewichten zwischen 850 - 920 g/l erhalten - das jeweilige Schüttgewicht war vom Ausmaß der Verrundung abhängig.

Die Aufbereitung mit 3 Gew.-% praxisüblicher Waschmittel-Kleinkomponenten (Parfüm, Enzym, gegebenenfalls Farbsprenkel) führte zu keiner wesentlichen Veränderung der Schüttgewichte.

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 12,5 Gew.-% ABS und 7,5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Fettalkohol · 5 EO, 25 Gew.-% Soda, 40 Gew.-% Zeolith (wasserfreie Substanz) und 12 Gew.-% gebundenem Wasser sowie mehreren Kleinkomponenten wurde in einem Mischer aufbereitet und danach mit 5 Gew.-% einer 55%igen ABS-Paste, bezogen auf die Summe aus Gemisch und ABS-Paste, bedüst.

Die Plastifizierung unter Verdichtung und Verpressung der verdichteten Masse erfolgte in einer Pelletpresse. Im einzelnen wurde dabei wie folgt vorgegangen:

Das wie zuvor beschrieben hergestellte Vorgemisch wurde über eine Förderschnecke in den Ringraum der Pelletpresse eingetragen. Die Presse bestand aus einer rotierenden Holzwalze, in die – über den gesamten Umfang verteilt – radiale Bohrungen eingebracht waren. In dieser Ringmatrize war eine Preßrolle exzentrisch angeordnet. Bei diesem Versuch wurde eine Ringmatrize mit einem Durchmesser von ca. 80 mm und ca. 500 Bohrungen verwendet. Der Bohrungsdurchmesser lag bei 1,5 mm.

Durch die Schneckendosierung wurde eine kontinuierliche Zuführung des Produktes erreicht. Im Spalt zwischen der Walze und der Matrize wurde das Produkt verdichtet. Bei Erreichen des durch die Extrudierbarkeit der Masse definierten Druckes wurde das Produkt durch die radialen Kanäle der Matrize gedrückt und der gesamte Strang um die entsprechende Länge ausgeschoben. Durch ein an der Außenseite der Matrize angebrachtes Messer wurde der Strang jeweils in einer Länge von 1,5 mm abgeschnitten. Die so erzeugten zylindrischen Granulate wurden in einem weiteren Verfahrensschritt abgerundet.

WO 91/02047 PCT/EP90/01247

- 31 -

Dieses erfolgte durch eine Abrollbewegung in einem Rondiergerät. Je nach Verweilzeit (zwischen 15 und 120 Sekunden) in diesem Rondiergerät wurden entweder nur an den Ecken abgerundete oder kugelförmige Granulate erhalten.

In einem weiteren Versuch konnte die Festigkeit der Granulate durch Zugabe von 3 Gew.-% Zeolith NaA im Verrundungsschritt noch verbessert werden.

Durch eine anschließende Trocknung in einem Wirbelschichttrockner wurde das für die Granulation erforderliche Wasser wieder abgetrennt.

Es wurden abriebstabile und sehr gut rieselfähige Granulate mit einem Schüttgewicht der trockenen Produkte von 950 g/l erhalten.

<u>Patentanprüche</u>

- 1. Verfahren zur Herstellung von verdichteten Granulaten, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck zwischen 50 und 200 bar, insbesondere zwischen 80 bis 180 bar, liegt und das einheitliche Granulatkorn einen Durchmesser von 0,5 bis 5 mm und insbesondere von 0,8 bis 3 mm aufweist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Plastifizier- und/oder Gleitmittel fließfähige, gelartige oder pastöse Zubereitungen auf Basis anionischer oder nichtionischer Tenside, wasserlöslicher oder wasseremulgierbarer bzw. dispergierbarer Polymerverbindungen oder Mischungen daraus einsetzt, wobei hochkonzentrierte wäßrige Pasten bzw. Lösungen bevorzugt sind.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel wäßrige Tensidpasten in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Zusatz des Plastifizier- und/oder Gleitmittels erhaltene Vorgemisch einen Gehalt an freiem,

nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser bis zu 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 bis 8 Gew.-% aufweist.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Homogenisier-Vorrichtung übliche Granulier-Einrichtungen, beispielsweise Pelletpressen 1- und 2-Wellenextruder, Planetwalzenextruder, geeignet sind, wobei ein kontinuierlich arbeitender 2-Schnecken-Extruder, dessen Gehäuse und dessen Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert sind, bevorzugt ist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken das rieselfähige Vorgemisch bei 80 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte, deren Lochdurchmesser auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt ist, im Extruderkopf extrudiert und das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern zerkleinert wird und dieses noch plastische, feuchte Primär-Granulat in einem marktgängigem Rondiergerät unter Mitverwendung geringer Mengen an Trockenpulver, vorzugsweise Zeolith NaA, abgerundet wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Mitverwendung von feuchtigkeitsbindenden Bestandteilen, vorzugsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat und/oder Zeolith in wasserfreier oder wasserarmer Form, im Vorgemisch eine wenigstens anteilsweise innere Trocknung des Granulats durch Bindung wenigstens partieller Anteile der vorhandenen Flüssiganteile stattfindet, so daß die äußere Trocknung, die vorzugsweise in einem Wirbelschichttrockner bei mäßig angehobenen Zulufttemperaturen bis maximal 80°C und entsprechend mäßigen Produktendtemperaturen zwischen 55 bis 60°C durchgeführt wird, abgekürzt werden kann oder ganz entfällt.

- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die primär gebildeten und noch plastischen Granulatkörner vor, während und/oder nach einer gegebenenfalls vorgenommenen Abrundung mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt werden, wobei insbesondere temperaturempfindliche Rezepturbestandteile dem aufgetrocknetem Granulat zugegeben, aufgesprüht und/oder als getrennt ausgebildetes Korn unter Ausbildung eines Mehrkorngemisches zugemischt werden.
- 10. Granulat, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von oberhalb 700 g/l, vorzugsweise 750 bis 1 000 g/l und insbesondere 850 bis 980 g/l, aufweist und als gebrauchsfertiges Mehrstoffgemisch in Form einheitlicher Granulate oder als Kombination von Granulaten unterschiedlicher Zusammensetzung oder als Teilprodukt, das zur Rezepturvervollständigung noch der Abmischung mit weiteren Bestandteilen üblicher Wasch- und Reingigungsmittel bedarf, darstellt.
- 11. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Granulate gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen erhöhten Gehalt an Tensiden bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-% enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REP RT

International Application No PCT/EP 90/01247

I. CLASS	FICATIO	N OF SUBJECT MATTER (if several classifi	CELION Symbols apply indicate all 4	P 90/0124/		
According	to internat	ional Patent Classification (IPC) or to both Natio	onal Classification and IPC			
	c1. ⁵	C11D17/06; C11D11/0				
II. FIELD	S SEARCI	IED				
		Minimum Document	tation Searched 7	······································		
Classificati	on System		Classification Symbols	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Int.	C1. ⁵	C11D				
		Documentation Searched other tr	nan Minimum Documentation			
		to the Extent that such Documents	are included in the Fields Searched	_		
		ONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citat	ion of Document, 11 with indigation, where appr	opriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13		
A	DE,	A, 2050560 (COLGATE-PALMOL see the whole document (cited in the application)		1		
A	DE,	A, 2224300 (COLGATE-PALMOL 07 December 1972 see the whole document (cited in the application)		1		
* Specii	al Categorie	s of cited documents: 10	"T" later document published after to priority date and not in confi	he international filmp date		
"E" earlier document but published on or after the international filing date "X" of			"X" document of particular relevant cannot be considered novel or	of theory underlying the		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of enother citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means."			"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive sto when the document is combined with one or more other size.			
	TOTAL TITLE	sched prior to the international filing date but Driority date claimed	ments, such combination being in the art. "&" document member of the same	obvious to a person skilled		
· ———	IFICATIO					
Ì		1990 (06.11.90)	Date of Mailing of this International Sc			
·			21 November 1990 (21.	11.90)		
i	European Patent Office Signature of Authorized Officer					

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

SA 39556

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

14/11/90

DE-A-2050560 29-04-71 BE-A- 757913 01-04-71 CH-A- 561773 15-05-75 DK-A- 132898 FR-A- 2066255 06-08-71 GB-A- 1303479 17-01-73 NL-A- 7015681 27-04-71 SE-A,B 354671 US-A- 3726813 10-04-73 DE-A-2224300 07-12-72 AT-B- 346444 10-11-78 AU-B- 474045 15-07-76 AU-A- 4235472 22-11-73 BE-A- 783929 18-09-72 CA-A- 996835 14-09-76 CH-A- 579145 31-08-76 FR-A,B 2138912 05-01-73 GB-A- 1391678 23-04-75 NL-A- 7207210 28-11-72 SE-B- 414189 14-07-80	CH-A- 561773 15-05-75 DK-A- 132898 FR-A- 2066255 06-08-71 GB-A- 1303479 17-01-73 NL-A- 7015681 27-04-71 SE-A,B 354671 US-A- 3726813 10-04-73 DE-A-2224300 07-12-72 AT-B- 346444 10-11-78 AU-B- 474045 15-07-76 AU-A- 4235472 22-11-73 BE-A- 783929 18-09-72 CA-A- 996835 14-09-76 CH-A- 579145 31-08-76 FR-A,B 2138912 05-01-73 GB-A- 1391678 23-04-75 NL-A- 7207210 28-11-72	Patent document cited in search report	Publication date		t family ber(s)	Publicatio date
AU-B- 474045 15-07-76 AU-A- 4235472 22-11-73 BE-A- 783929 18-09-72 CA-A- 996835 14-09-76 CH-A- 579145 31-08-76 FR-A,B 2138912 05-01-73 GB-A- 1391678 23-04-75 NL-A- 7207210 28-11-72	AU-B- 474045 15-07-76 AU-A- 4235472 22-11-73 BE-A- 783929 18-09-72 CA-A- 996835 14-09-76 CH-A- 579145 31-08-76 FR-A,B 2138912 05-01-73 GB-A- 1391678 23-04-75 NL-A- 7207210 28-11-72	DE-A-2050560	29-04-71	CH-A- DK-A- FR-A- GB-A- NL-A- SE-A,B	561773 132898 2066255 1303479 7015681 354671	15-05-75 06-08-71 17-01-73 27-04-71
		DE-A-2224300		AU-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- FR-A,B GB-A- NL-A-	474045 4235472 783929 996835 579145 2138912 1391678 7207210	15-07-76 22-11-73 18-09-72 14-09-76 31-08-76 05-01-73 23-04-75 28-11-72

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

Internationales Aktenzeichen

1 771 10017						
			reren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)	,		
Int.K		lassifikation (IPC) oder nach der nation C11D17/06; C11D11/				
		, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				
IL RECHE	RCHIERTE SACTIGE	BIETE				
		Recherchier	ter Mindestprüfstoff 7			
Klassifikat	ionssytem		Klassifikationssymbole			
Int.K	(1.5	C11D				
		Recherchierte nicht zum Mindestprüfst unter die recherch	off gehörende Veröffentlichungen, soweit diese nierten Sachgebiete failen ⁸			
	ILAGIGE VEROFFEI					
Art.°	Art.º Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Telle 12					
A	siehe da	50560 (COLGATE-PALMOL as ganze Dokument Anmeldung erwähnt)	IVE) 29 April 1971	1		
A	07 Deze siehe da	24300 (COLGATE-PALMOL ember 1972 as ganze Dokument Anmeldung erwähnt)	IVE)	1		
"A" Verd defir def	offentlichung, die den niert, aber nicht als be ees Dokument, das jed alen Anmeldedatum vo. offentlichung, die geelg felhaft erscheinen zu i ichungsdatum elner at ichungsdatum elner at ichungsdatum elner at ichungsdatum gren besonderen Grund fifentlichung, die sich Benutzung, eine Ausseht öffentlichung, die vor öffentlichung, die vor öffentlichung, die vor	gegebenen Veröffentlichungen 10: allgemeinen Stand der Technik esonders bedeutsam anzuschen ist och erst am oder nach dem interna- röffentlicht worden ist gereiffentlicht worden ist gret ist, einen Prioritätsanspruch assen, oder durch die das Veröf- nderen im Recherchenbericht ge- belegt werden soll oder die aus einem i angegeben ist (wie ausgefuhrt) auf eine mündliche Offenbarung, stellung oder andere Maßnahmen ihm internationalen Anmeldeda- pruchten Prioritätsdatum veröffent-	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem in meidedatum oder dem Prioritätsdatum veist und mit der Anmeidung nicht koliidien Verständnis des der Erfindung zugrundeli oder der ihr zugrundeliegenden Theorie a "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutut te Erfindung kann nicht als neu oder auf keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutut te Erfindung kann nicht als auf erfinderis ruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung kann nicht als auf erfinderis ruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung gebracht wird und die einen Fachmann nabeliegend ist Veröffentlichung, die Mitglied derseiben in "A" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben in	röffentlicht worden it, sondern nur zum egenden Prinzips ngegeben ist ngg die beanspruch- erfinderischer Tätig- ng; die beanspruch- scher Tätigkeit be- ifentlichung mit hungen dieser Kate- ese Verbindung für		
IV. BESCHI	EINIGUNG					
Datum des A	bschlusses der interna	tionalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recher	chenberichts		
		MBER 1990	21. 11. 90			
Internationale	e Recherchenbehörde EUROPAI	SCIIES PATENTAMT	H. Ballesteros	CILESTES		

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

39556 SA

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im ohengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/11/90

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglier Patent	Datum der Veröffentlichung	
DE-A-2050560	29-04-71	BE-A- CH-A- DK-A- FR-A- GB-A- NL-A- SE-A,B US-A-	757913 561773 132898 2066255 1303479 7015681 354671 3726813	01-04-71 15-05-75 06-08-71 17-01-73 27-04-71 10-04-73
DE-A-2224300	07-12-72	AT-B- AU-A- BE-A- CA-A- CH-A- FR-A,B GB-A- NL-A- SE-B-	346444 474045 4235472 783929 996835 579145 2138912 1391678 7207210 414189	10-11-78 15-07-76 22-11-73 18-09-72 14-09-76 31-08-76 05-01-73 23-04-75 28-11-72 14-07-80

[WO 91/02047] [selected text, as requested]

Code: 5000-73864

MANUFACTURE OF COMPACTED GRANULATES FOR WASHING AGENTS

The invention relates to a method for the manufacture of compacted granulates, the granulates obtained by the application of the method, as well as storage stable and pourable washing and cleaning agent concentrates containing the above mentioned granulates.

In a field of solid and pourable washing and cleaning agents for household and industry, particularly in the field of powdered washing agents for textiles, there is currently a trend toward the manufacture of products with increased bulk weights. More recent commercial products of this type have bulk weights of approximately 700 g/L. This increase in the bulk weights is connected with the environmental protection requirement for a lower packaging portion. Attempts are made in the same direction to be able to offer washing and cleaning agents in the form of strongly concentrated mixtures of ingredients. At first, it appears that it would be possible to use the reduction of regulators in the concentrates as unnecessary saltload. However, to solve the problem in this way is not immediately possible. Understandably, the prerequisites for such deviations from the recipe are that, on the one hand, the required washing and cleaning technical performance, compared to the current conventional commercial products, which are required by the consumer, are at least preserved, and, on the other hand, that the storage stability of flowable and pourable products is guaranteed. As has been documented in the extensive state of the art, the fulfillment of this requirement profile raises serious technological problems.

Thus, a method for the preparation of particulate washing agents and cleaning agents ("noodle-shaped") with bulk weights of 500-900 g/L is known from the German Patent Application No. 20 50 560, in which a premix with a very precise composition is compacted "under pressure" and then extruded into strands. However, this document contains no data concerning the pressure level to be used. To prevent the adhesion of the strands, they must be cooled by means of an air stream before being cut into pieces of a certain length. The bulk weight here is indirectly portional to the length of the piece.

In German Patent Application No. 21 62 353, a method is described for the manufacture of enzyme granulates and enzyme-containing washing agent granulates, which have a bulk weight of 300-1000 g/L. Here, a mechanically preprocessed composition is extruded under a pressure of approximately 7-35 bar into a long strand. To prevent the adhesion of the threads to form larger aggregates when they exit the strand press, they have to be "deplasticized." This is achieved either by cooling or by evaporation of the humidity, the solvent or the softener (surface hardening). It is only then that the thread strands can be broken into smaller, pieces of a desired length.

According to the teaching of German Patent Application No. 22 24 300, granulated washing agents having a bulk weight of 300-800 g/L are obtained by extrusion followed by rounding of the spaghetti-like extrudates (marumerizer). In this process, all the components present in the amounts present in the end product are carefully mixed before the extrusion. Care should be taken that the components are chosen and combined in such a manner that they produce, before the extrusion, a viscous or plastic composition. Variations in the washing agent recipes are thus only possible to a limited extent.

A method for the manufacture of washing and cleaning agent extrudates having bulk weights of 700-800 g/L is known from the European Patent Application No. 328 880, in which a powder premix is first extruded to form spaghetti-like strands at reduced pressures of 0.1-0.5 bar. Subsequently, the strand is broken into pieces, which are then extruded into very specific predetermined shapes. For the individual end products to have the same weight, the division of the spaghetti strand into pieces is monitored by weighing.

In contrast, European Patent Application No. 351 937 describes a method for the manufacture of washing and cleaning agent granulates having bulk densities of at least 650 g/L, again in a recipe-dependent manner. Thus, agents containing 12-70 wt% of surfactants must contain at least 15 wt% of water-soluble crystalline mineral salts, where the ratio of crystalline salt:surfactant must not be less than 0.4. The agent is dry mixed in known mixers and granulated.

In contrast, European Patent Application No. 352 135 describes a method for the manufacture of granular washing agents having bulk densities of more than 650 g/L, which starts with placing a solid alkaline material in a mixer or granulator with cutting device, followed by the slow addition of liquid anionic surfactant in the acid form at temperatures not exceeding 55°C, and which uses the fact that the mixture remains solid throughout the entire neutralization process. The alkaline material must be used in excess amounts. It is only after complete neutralization that a liquid binder, for example, water, liquid niosurfactant [unconfirmed translation; possibly cationic surfactant] or an aqueous polycarboxylate solution, can be added to the mixture. The granulation is carried out in known mixers and granulators.

Finally, the manufacture of soap carriers and washing agents in granulate form with low bulk densities between approximately 16 and 480 g/L is known from the US Patent No. 3,188,291. In this process, the composition is extruded at pressures between approximately 82 and 165 bar. At higher pressures, the composition was too viscous, and it could no longer be extruded. At a pressure less than 82 bar, on the other hand, the bulk density was too high. Thus, this patent teaches that, if higher pressures are used during the extrusion, lower bulk densities can be obtained, whereas, if the pressure decreases, the bulk density increases.

Thus, the task of the invention consisted in developing a method for the manufacture of compacted granulates, which are used in washing and cleaning agents, particularly in textile

washing agents and washing agent concentrates. The granulates should be storage stable, as well as flowable and pourable. In addition, the task consisted of developing a method which makes it possible to predetermine the shape of the individual compacted granulate grains.

Thus, the object of the invention, in a first embodiment variant, consists of the method for the manufacture of compacted granulates which are used in washing and cleaning agents. Here, a homogeneous premix, with the addition of a plasticizer and/or lubricant, is extruded into strands through perforated molds with an opening width having the predetermined granulated dimension at high pressures between 25 and 200 bar. The strand is cut immediately after its exit from the hole by means of a cutting device to the predetermined granulate dimension. The use of the high-working pressure achieves the plasticizing of the premix during granulate formation, and it ensures the cuttability of the freshly extruded strands.

The premix consists, at least partially, of solid, preferably fine, particulate conventional ingredients of washing and cleaning agents, with the optional admixture of liquid components. The solid ingredients can be tower powders obtained by spray drying, or agglomerates, which contain the chosen mixture component in each case as pure substances, which are mixed in a fine particulate state, as well as mixtures thereof.

Thereafter, the liquid ingredients are optionally added, and then the plasticizer and/or lubricant chosen according to the invention is admixed.

These auxillary agents perform a polyfunctional purpose in the context of the invention. During granulate manufacturing, they allow the formation of the primarily forming granulate grain, by ensuring that the premix is converted into a composition which can be extruded at high pressure, as well as the optional subsequent shaping processing, which consists, in particular, of rounding the primarily formed granulate grain. In addition, they contribute to the stability of the granulated grain, they preserve its predetermined spatial shape, particularly in the case of the optionally required mixing with other components, during filling, during the transport and the storage of the granulate, and they prevent, in particular, the formation of undesired dust-shaped components. In the practical use of the granulate washing and cleaning agent, they conversely allow the rapid dissolution of the granulate grain, because they favor the solution, emulsification or dispersion process. Finally, the auxillary agents discussed here can, in particularly important embodiment variants of the invention, possess an intrinsic effect in the washing and cleaning process, particularly in the interaction with other mixture components.

The plasticizers and/or lubricants used as auxillary agents can be flowable, gel-like or pasty at room temperature without the requirement of the combined use of an additional liquid phase. Preferred plasticizers and/or lubricants consist of preparations based on surfactant components and/or based on water-soluble, water-emulsifiable or water-dispersible polymer compounds. Examples of plasticizers and/or lubricants which can be used without the combined

use of an additional liquid phase include numerous types of the conventionally used nonionic surfactants in washing and cleaning agents.

Use in a preferred embodiment variant, however, are plasticizers and/or lubricants which were manufactured with a combined use of limited quantities of processing fluids. The preferred organic liquid phases in this context are those which are water-soluble or water-miscible. For reasons pertaining to process safety, it can be advantageous to use organic liquids having comparatively high boiling points, optionally in a mixture with water. Examples thereof are optionally polyfunctional alcohols having higher boiling points, polyalkoxylates and similar compounds which are flowable at room temperature or moderately elevated temperatures. However, it is particularly preferred to use aqueous preparations of the plasticizers and/or lubricants.

The surfactants and/or polymer compounds used as plasticizers and/or lubricants are used, advantageously, in such a concentrated form in the method that the constitution of the plastic, sliding extrudable composition can already be regulated with small quantities of these auxillary agents. It is preferred to use the pastes in quantities not exceeding 12 wt%, particularly in quantities between 0.5 and 10 wt%, and particularly advantageously between 3 and 8 wt%, with reference to the total mixture. 30 wt%, preferably at least 40 wt%, pastes and gels are particularly preferred.

In a particularly preferred embodiment variant, surfactant preparations having a surfactant content of at least 50 wt%, particularly 50-70 wt%, are used. The invention here uses the fact that aqueous surfactant mixtures having such high concentrations present a phase pattern state which can be called paste-like or gel-like preparation form with a lubrication character. In an additional embodiment variant in which the initially formed granulates are dried, the surfactant portions introduced in this manner act as binderlike covering and intermediate layers which are co-responsible for the cohesion of the grain. Anionic surfactant salts, particularly sulfates and sulfonates, from the broad palette of the compounds proposed here for washing and cleaning agents, optionally in a mixture with conventional nonionic compounds, may be of particular importance in this context. For example, for the manufacture of textile washing agents, a preparation mixture comprising at least two powder components (tower powder/carrier bead), with or without the addition of sodium perborate (monohydrate and/or tetrahydrate), and with the addition of 2-5 wt% of water and 4-8 wt% of a 55-65% C₉-C₁₃ alkyl benzene sulfonate paste (ABS paste). It is also preferred to use 3-8 wt% of a 50-60 wt% aqueous paste of an alkylpolyglycoside (APG) having the general formula RO(G)x, in which R denotes a primary straight-chained or an aliphatic group with 8-22, preferably 8-18 carbon atoms, with methyl branching in position 2, where G is a symbol denoting a glycose unit with 5 or 6 carbon atoms, and the degree of oligomerization x is between 1 and 10. Additional preferred plasticizers and/or

lubricants based on surfactants are mixtures of ABS and APG pastes, as well as mixtures of ABS pastes and ethoxylated C₈-C₁₈ fatty alcohols, mixtures of ethoxylated fatty alcohols and water, as well as mixtures of APG: ethoxylated fatty alcohol: water in the ratio of 0.5-1:1-1.5:1, where the content of APG in this case is calculated as an active substance and not as paste.

As in the case of the use of surfactants, the combined used of polymer compounds is conventional today in numerous washing and cleaning agents, because the polymer compounds have the ability, for example, as structural substances for the development of water hardness. Examples thereof are polymers with a content of carboxyl groups, which can also be in the salt form, for example, as an alkali salt, such as the sodium or potassium salts of homopolymer or copolymer polycarboxylates, for example, polyacrylates, polymethacrylates, and, particularly, copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those made of 50-10% maleic acid. The molecular weight of the homopolymers is generally between 1000 and 100,000, that of the copolymers between 2000 and 200,000, preferably 50,000-120,000, with reference to the free acid. Suitable, although less preferred compounds of these classes are polymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, acrylamide or methacrylamide, ethylene, propylene and styrene, in which the content of acid is at least 50%. However, polymer compounds have also been used to improve the dirt particle carrying capacity of an aqueous washing solution. Examples thereof are carboxymethylcellulose (CMC) and/or methylcellulose (MC).

Particularly highly concentrated aqueous preparation forms of these polymer compounds are characterized, like surfactant preparations, with a pronounced lubrification character, which, in the method according to the invention, provides the decisive processing aid. At the same time, these polymer compounds dry, in the formation of the granulate grain according to the invention, to form polymer films, which, on the one hand, promote the cohesion of the grain, and, on the other hand, which easily return to the state of a solution or emulsification or dispersion, particularly when aqueous media are added. It is particularly preferred to use 3-8 wt% of a 30-50 wt% solution of a polymer, particularly a copolymer of acrylic acid and maleic acid in water, as a plasticizer and/or lubricant. Also advantageous are mixtures of these polymer compounds and the surfactant, particularly anionic surfactant, plasticizers and/or lubricants.

In practice, there are numerous natural or synthetic polymer types, which can also be used according to the invention as plasticizers and/or lubricants. The only examples mentioned here are gelatins, starches and starch derivatives, as well as polyvinyl alcohol.

For reasons pertaining to sufficient humidification, or to prevent conversion to dust of the premix, it is possible that slightly larger amounts of liquid are necessary. In general, it is advantageous to add these additional components as such to the premix, and not, for example, to further dilute the surfactant pastes and/or polymer solutions used as lubricants. The introduction

of such liquid quantities can take place before, during, or after the incorporation of the plasticizer and/or lubricant, where it is preferred to carry out the addition before the incorporation of the plasticizer and/or lubricant. However, the quantities of liquid phase(s) used are so limited in quantity that, at first, during the simple premixing, a pourable, powdered structure of the premix is preserved even after the addition of the plasticizer and/or lubricant. The content of free water in a given substance mixture which is not bound as water of crystallization or in a comparable manner, is preferably 12 wt% in this processing step, advantageously up to 10 wt%, and particularly advantageously in the range of approximately 4-8 wt%. Included in this amount is the water portion that was introduced through the plasticizing agent with lubrication character.

It is also possible to add to the premix, after the addition of the plasticizer and/or lubricant, additional solids. The total composition is subjected to post-mixing for a short time, resulting in a solid, preferably pourable, premix, which is suitable for feeding a homogenization device.

Preferred homogenization devices include kneaders of any design, preferably 2-screw kneaders. As a rule, it can be advantageous in this step of the homogenization, to maintain a reliable temperature control of the mixture to be processed, where, in the individual case, the composition of the mixture may be a codetermining factor for a given optimal temperature range. The intense mixing process can here already lead by itself to the desired temperature increase. Moderately elevated temperatures of, for example, up to a maximum of approximately 60-70°C, are not exceeded as a rule. In the coprocessing of temperature-sensitive substances—for example, perborate compounds—it may be advantageous to maintain lower temperatures (for example, approximately 40-45°C).

Due to the shearing effect of the kneading device and the resulting buildup of a high pressure of 25-200 bar, preferably 30-200 bar, the premix is mixed so intensively and kneaded that the mixture which first had a solid and dry appearance is processed to a compacted, plasticized, and pressable-forming composition. At the same time, the cutting capacity of the homogenized mixture is ensured as a result.

In a preferred embodiment variant, the pourable premixture is preferably fed continuously into a 2-screw kneader (extruder) whose housing and extruder granulation head had been adjusted to a predetermined extrusion temperature, for example, by heating to 40-60°C. Due to the shearing effect of the barrel extruders, the premix is plasticized at pressures of 50-200 bar, particularly at pressures of 80-180 bar, extruded in the form of fine strands through the hole nozzle plate in the extruder head, and finally the extrudate is reduced in size by means of a rotating breaking knife, preferably to form bead-shaped to cylindrical granulate grains. The hole diameter in the hole nozzle plate and the strand cut-length in this context are adjusted to the chosen granulation dimensions. In this embodiment variant, it is possible to manufacture

granulates having a predeterminable, essentially uniform particle size, where, in individual cases, the absolute particle sizes can be adapted to the intended purpose of use. Absolute particle sizes can be, for example, in the range from a few tenths of a millimeter to a few centimeters, for example, in the range from approximately 0.3 mm up to 1 to 2 cm. However, in general, it is preferred to use particle diameters of at most 0.8 cm. Important embodiment variants of the invention are, in this context, the manufacture of uniform granulate grains with diameters in the millimeter range, for example, in the range of 0.5-5 mm, and particularly in the range of approximately 0.8-3 mm.

The length/diameter ratio of the primary broken-off granulate grain is, in an important embodiment variant, approximately 1:1 to 3:1.

The tasks according to the invention of homogenization, compaction and pressing of the premix used in each case require only very short time intervals. Usually, time intervals in the minute range, preferably less than 5 min, and particularly not more than 3 min, are required to achieve the conversion from premix to the compacted plasticized primary granulate grain.

In general, it is not required but is advantageous as a function of the recipe to partially cool the strand-shaped composition exiting from the hole plate by shock cooling, particularly by blowing in cold air into the granulation cutting device, at least on the surface. At the same time, a partial removal of surface water from the primary-formed granulate occurs. If necessary, the adhesion of the still plasticized granulate compounds can be reliably prevented in this manner.

The granulation in this first homogenization process step is, however, not limited to the processing of the plasticized premix through barrel extruders and in hole plates of the described type arranged in the extruder head. Using similar conventional granulation installations, for example, pellet press, 1- and 2-shaft extruders, planetary roller extruders, it is possible to granulate plasticized, compacted and homogenized substance mixtures, according to the invention, to grain-shaped material.

In an additional preferred embodiment variant, the still plasticized humid primary granulate is first led to an additional forming processing step. In this context, the edges on the raw granulates are rounded, so that, finally, bead-shaped or at least approximately bead-shaped granulate grains can be obtained. By the combined use of small quantities of dry powder in the step of the final form processing, undesired adhesion of the granulate grains to each other before their final drying can be reliably prevented. Drying powders that are suitable for washing and cleaning agents can be powdered substances or corresponding inert substances. In this context, an example of a particularly suitable valuable substance is zeolite powder such as zeolite NaA powder.

This final shaping of the still-humid granulate from the extruder granulation can be carried out in a commercially available rounding apparatus, either in batches or continuously.

For example, suitable rounding apparatuses are those with a rotating bottom disk, where, as a result of variation of the granulate residence time in the rounding apparatus and/or of the rotation speed of the apparatus disk, the desired degree of rounding can be regulated.

Then, the granulate grain formed in the last step can be led, preferably, to a drying step, for example, in a fluidized bed dryer, in which, at moderately elevated temperatures of inlet air, particularly up to a maximum of 80°C, correspondingly moderate product and temperatures of, for example, between 55 and 60°C, can be regulated, but then they cannot be exceeded. After sufficient drying, the cooling of the product is carried out, for example, with cold air. Here, the content of free water in the granulate can be lowered. Preferred residual contents of unbound water are approximately 1 wt%, preferably approximately 0.1-0.5 wt%. The product produced, which has a very low dust content, can be sorted for the removal of a small amount of coarse components that have also been formed, for example, by sieving. The grain portion to be regulated according to the invention in this context is usually more than 90%, preferably more than 95%, of the granulated material. If desired, it is also possible to carry out this drying step immediately after the pressing of the primary granulate, and thus, temporally before a final shaping in a rounding apparatus, which may be performed if desired.

However, at least partially, the "internal drying" of the granulates is also possible: As a result of the combined use of humidity forming components in the premix, it is possible, in the short processing time span, to exploit the plasticizing effect of the liquid components used..

Then, as a result of the binding of at least partial portions of these fluid portions by means of the admixed components, drying of the granulate, "from the inside to the outside" occurs, so that this external drying can be shortened or completely omitted. Components which are capable of binding water in the form of water of crystallization are, for example, sodium sulfate and/or sodium carbonate in anhydrous or low water content form, or a zeolite with partial reduction of its water of crystallization content.

In an additional preferred embodiment, the primarily formed and still plastic granulate grains can receive the addition, before, during and/or after an optionally performed rounding, of additional active ingredients. However, it is preferred to add, for example, sensitive, particularly temperature sensitive, recipe components to the dried granulate, for example, by spraying and/or as a separately formed grain with the formation of a multi-component grain mixture. The invention in this context comprises granulates prepared in a novel manner according to the invention, as well as the range of ready-for-use multi-component mixtures in the form of unit granulate grains, but also partial products, which require, to complete the recipe, the additional mixing with other components of the washing and cleaning agent in question. Advantageously, more than 60 wt%, and particularly more than 70 wt%, of the total substance mixture are

granulates with a highly compacted and solid grain structure prepared according to the method of the invention.

In a particularly important embodiment variant of the invention, granulate systems are used which consist of a combination of granulates having a different composition. In this manner, it is possible to achieve a storage stable combination of potentially reactive or at least only limitedly compatible components. Examples thereof are conventional textile washing agents, which, in the new preparation form, now use, however, at least two granulate types in a mixture. Ror example, in a first, bead-shaped granulate type, the bleaching component, particularly water of crystallization containing perborate and sodium carbonate, is pelleted, with a combined use of a portion of the plasticizer and/or lubricant. In a separate, second granulate grain, the zeolite used as the washing agent builder substance, particularly zeolite NaA, is extruded with the rest of the washing agent components. The storage stability of the mixed product, substantial influencing interactions between perborate and zeolite—like those which must be taken into consideration in powder-form preparations—in this manner are excluded. It is possible to use granulate systems made of granulates having various compositions, in nearly any desired combination.

In an additional embodiment variant, the granulates according to the invention can be "recycled," that is, they can be used in the first process step in combination with other substances for the manufacture of the plasticized premixture.

The material densities in the grain, and thus, also the bulk weight of the granulate are codetermined decisively by the working pressures applied through the hole plates during the compression of the homogenized material. As the result of the formation of a sufficiently compacted base structure in the composition to be compressed, and the use of correspondingly high pressure it is possible to achieve, for example, in conventional textile washing agent recipes, bulk densities which are clearly greater than 700 g/L, preferably greater than 750 g/L, and particularly in the range of approximately 800-1000 g/L. Thus, on the basis of conventional commercial textile washing agent formulations, bulk densities in the range of 850-980 g/L can be adjusted, with a simultaneously good pourability and in a preferred homogeneous uniform bead-shaped grain structure. In similar preparations, pourable granulates in a dry state with uniform bulk densities of 950-980 g/L with an average particle size of the granulates of approximately 1 mm have been achieved.

The method according to the invention is characterized by a very low retained material portion. The retained material portion after sieving the granulate through a 1.6-mm sieve was always, at most, approximately 3%. Analogous to the conventional washing agent workup, sensitive recipe components—for example, activators for bleaches, enzymes, defoaming agents, particularly silicon defoaming agents, perfume and similar compounds—can be added to the

granulate. Even in that case, washing agent products with bulk densities of approximately 900 g/L are still obtained.

The textile washing agents that are conventionally marketed today in the form of pourable powders and/or granulates, as a rule, contain a combination of anionic surfactant and niosurfactant washing agent components. In general, the anionic surfactant components account for the largest portion, and the niosurfactants for the smallest portion of the surfactant mixture. The total surfactant content for powdered pourable domestic washing agents is approximately 12 to at most 15 wt% with reference to the total washing agent. This also applies to the washing agents with increased bulk density that are commercially available today. In contrast, the invention allows the use of the described method for the preparation of essentially adhesion-free flowable and pourable storage stable washing and cleaning agent concentrations, particularly of corresponding concentrates for textile washing agents with a clearly elevated content of wash active surfactants. Thus, textile washing agent concentrates with surfactant contents of approximately 35 wt%, and preferably in the range of approximately 15-25 wt%, are prepared, without the risk of adhesions and/or product softening, as can occur in the conventional commercial powder-form mixtures if the surfactant content is thus increased. As a result of the combination of the measures for densifying the substance mixture to high bulk densities, and the simultaneous increase in the wash active contents, particularly of the surfactants in their quantitative portion in the washing agent mixture, the goal of a preparation which saves space and requires little packaging is optimally achieved, while still having washing agent preparations which fulfill the requirements of pourability and storage-stability, as well as other requirements.

The preparation of washing and cleaning agents in the granulation process type according to the invention to obtain a predeterminable particle size has a number of advantages:

It has been shown that in the method according to the invention, the bleaching agent, particularly sodium perborate, can be included in the workup in the form of the monohydrate and/or the tetrahydrate, already in the raw composition to be plasticized and then extruded, without the occurrence of substantial losses of perborate. Thus, each granulate grain receives the predetermined perborate portion. The use of spray-dried powders with variable admixtures is possible. On the other hand, for the manufacture of the raw compositions to be extruded, neither spray-dried powders nor preformed powders with bead structures are required. The use or addition of heavy powders of the individual raw materials is not required. The processing of the niosurfactants that are conventionally used as washing and cleaning agents becomes unproblematic, and the pluming problems which usually occur here during spray drying are eliminated. The niosurfactants are introduced without problem by incorporation in the substance mixture before the extrusion; they can even constitute valuable auxillary agents as a highly concentrated aqueous gel or paste.

The manufacture of washing agents with increased portion of surfactants or surfactant mixtures chosen at will becomes possible; in the past, such a manufacture was not possible using the spray drying method. The possible incorporation of defoaming agents in the liquid form eliminates a method for the separate manufacture of defoaming/solid substance carrier concentrates. As a result, the admixture of defoaming granulate in the washing agent workup is omitted. It has been shown to be particularly advantageous to mix the defoaming agent directly in the plasticizer and/or lubricant.

The invention concerns, in a particular embodiment variant, universal washing agents for textiles, which are available in the new presentation form of granulates with good pourability having bulk densities of more than 750 g/L, particularly more than 800 g/L, for example, in the range of 850-950 g/L, and in a particularly important embodiment variant, they are characterized by a uniform particle shape and size. The preferred particle shape is the bead form. Preferred particle sizes are in the range of approximately 0.5-5 mm bead diameter, particularly in the range of approximately 0.8-2 mm. The recipe components can, depending on type and quantity, correspond to the conventional builder-containing textile washing agents. Below, general indications are provided concerning the composition of suitable active ingredient mixtures, where particularly components conventionally used in textile washing agents are listed in a summary.

Suitable anionic surfactants are, for example, those of the sulfonate and sulfate type. Possible surfactants of the sulfonate type are alkybenzene sulfonate (C_9 - C_{15} alkyl), olefin sulfonates, that is, mixtures of alkene and hydroxyalkane sulfonates, as well as disulfonates, as obtained, for example, from C_{12} - C_{18} monoolefins with terminal or internal double bonds, by the sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Also suitable are dialkane sulfonates, which can be obtained from C_{12} - C_{18} alkanes by the sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization or bisulfite addition to olefins, as well as, in particular, the esters of α -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example, the α -sulfonated methyl esters of hydrated coconut, palm kernel or tallow acids.

Suitable surfactants of the sulfate type are the sulfuric acid monoesters from primary alcohols of natural or synthetic origin, that is, from fatty alcohols, for example, coconut fatty alcohols, tallow fatty alcohols, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, palmityl or stearyl alcohol, or the C_{10} - C_{20} oxoalcohols, and the secondary alcohols having this chain length. Sulfuric acid monoesters of alcohols ethoxylated with 1-6 mol of ethylene oxide are also suitable, such as 2-methyl-branched C_9 - C_{11} alcohols having an average of 3.5 mol of ethylene oxide. Sulfated fatty acid monoglycerides are also suitable.

Furthermore, it is possible to use, for example, soaps made of natural or synthetic, preferably saturated, fatty acids. Particularly suited are soap mixtures derived from natural fatty acids, for example, coconut, palm kernel or tallow acids. It is preferred to use those which consist of 50-100% saturated C₁₂-C₁₈ fatty acid soaps and 0-50% oleic acid soap.

The anionic surfactants can be in the form of their sodium, potassium and ammonium salts, as well as in the form of soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. The content in washing agents according to the invention of anionic surfactants or anionic surfactant mixtures is preferably 5-40, particularly 8-30 wt%.

As nonionic surfactants, it is possible to use addition products of 1-40, preferably 2-20, mol of ethylene oxide to 1 mol of an aliphatic compound containing essentially 10-20 carbon atoms from the group of the alcohols, carbonic acids, fatty amines, carboxylic acid amides or alkane sulfonamides. Of particular importance are the addition products of 8-20 mol of ethylene oxide to primary alcohols such as, for example, coconut or tallow alcohols, oleyl alcohol, oxo alcohols, or to secondary alcohols with 8-18, preferably 12-18 carbon atoms.

In addition to the water-soluble nonionics, molecules that are also of interest are polyglycol ethers, which are not water-soluble or not completely water-soluble, having 2-7 ethylene glycol ether groups in their molecule, particularly when they are used together with water-soluble, nonionic or anionic surfactants.

In addition, it is possible to use alkyl glycosides having the general formula R-O- $(G)_x$ as nonionic surfactants, in which R represents a primary straight [chained] aliphatic group, with methyl branching in position 2, with 8-22, preferably 12-18 carbon atoms, where G denotes a glycose unit with 5 or 6 carbon atoms, and the oligomerization degree x is between 1 and 10.

As organic or inorganic structural substances, weakly acidic, neutral or basic reacting soluble and/or insoluble components are suitable, if they are capable of precipitating calcium ions or binding to form complexes. Suitable and, in particular, ecologically safe builder substances, such as finely crystalline, synthetic, water-containing zeolites of the type NaA, which have a calcium binding capacity of 100-200 mg CaO/g (according to data in DE 24 12 837), are preferably used. Their mean particle size is usually in the range of 1-10 µm (measurement method: Coulter Counter, volume distribution). In general, their content is 0-40, preferably 10-30 wt% with reference to the water-free substance. Zeolite NaA forms, during its manufacture, a water-containing slurry (masterbatch) which, according to the method for the manufacture of textile washing agents which is conventionally used today, are subjected to drying, particularly spray drying.

According to the invention, it is possible to add the zeolite to the premix, or at least zeolite portions in the form of the nondried masterbatch or in the form of a material which is

only partially dried, and from which the water content has thus only been removed to a limited extent.

Additional builder components, which can be used together with the zeolites, are (co)polymer polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and particularly copolymers of acrylic acid with maleic acid, preferably those made of 50-10% maleic acid. The molecular weight of the homopolymers is generally 1000-100,000, that of the copolymers, 2000-200,000, preferably 50,000-120,000, with reference to the free acid. A particularly preferred acrylic acid maleic acid copolymer has a molecular weight of 50,000-100,000. Suitable, although less preferred compounds of this class, are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, in which the portion of the acid is at least 50%. Polyacetal carboxylic acids that are also usable are those described, for example, in US Patents Nos. 4,144,226 and 4,146,495, as well as polymeric acids which were obtained by the polymerization of acrylaldehyde and subsequent disproportiontaion by means of alkalis, and which are constructed of acrylic acid units and vinyl alcohol units or acrylaldehyde units.

Usable organic structural substances are, for example, polycarboxylic acid, preferably used in the form of sodium salts, such as citric acid and nitrilotriacetate (NTA), to the extent that such a use is not objectionable from an ecological point of view.

In cases where a phosphate content is tolerated, phosphates can also be used, particularly pentasodium triphosphate, and optionally also pyrophosphates such as orthophosphates, which act primarily as precipitants for calcium salts. The content of phosphates, with reference to pentasodium triphosphate is less than 30 wt%, however it is preferred to use agents without phosphate content.

Suitable inorganic, noncomplex forming salts, are bicarbonates, carbonates, borates or silicates of alkalies, also called "washing alkalis;" of the alkali silicates, the sodium silicates having an Na₂O:SiO₂ ratio such as 1:1-1:3.5 are particularly usable.

Other washing agent components include graying inhibitors (soiled particle carriers), foam inhibitors, bleaching agents, bleach activators, optical brighteners, enzymes, textile softening substances, dyes and fragrances as well as neutral salts.

The task of graying inhibitors is to maintain soiling particles removed from the fiber suspended in the washing liquor, and thus to prevent graying. For this purpose, water-soluble colloids, usually of organic nature, are suitable, such as, the water-soluble salts of polymer carboxylic acids, glue, gelatins, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or of starch. Water-soluble, acid group containing polyamides are also suitable for this purpose. Furthermore, it is possible to use soluble starch preparations and starch products other than those mentioned above, for example, degraded starches, aldehyde starches, etc. Polyvinylpyrrolidone can also be used.

Carboxymethylcellulose (Na salt), methylcellulose, methylhydroxyethylcellulose and mixtures thereof are preferably used.

The foaming capacity of the surfactants can be increased or decreased by the combination of appropriate surfactant types; a decrease can also be achieved by additions of nonsurfactant-like organic substances. A decreased foaming capacity, which is desirable for use in machines, is frequently achieved by the combination of various surfactant types, for example, sulfates and/or sulfonates with nonionics and/or with soaps. In the case of soaps, the foam reducing effect increases with a degree of saturation and the number of carbons of the fatty acid residue. Therefore, suitable foam-inhibiting soaps are soaps of natural or synthetic origin containing a high portion of C₁₈-C₂₄ fatty acids. Suitable nonsurfactant-like foam inhibitors are organopolysiloxanes and their mixtures with microfine, optionally silanated salicylic acid, paraffins, waxes, microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanated salicylic acid. Bisacylamides derived from C₁₂-C₂₀ alkylamines and C₂-C₆ dicarboxylic acids are also suitable. It is also advantageous to use mixtures of different foam inhibitors, such as, for example, those made of silicons and paraffins or waxes. It is preferred to use foaming inhibitors that are bound to a granular carrier substance which is water-soluble or water-dispersible, or they are admixed to the plasticizer and/or lubricant.

Among the compounds used as bleaching agent and producing H₂O₂ in water, sodium perborate tetrahydrate (NaBO₂•H₂O₂•3H₂O) and sodium perborate monohydrate (NaBO₂•H₂O₂) are of particular importance. Other usable bleaching agents are, for example, peroxycarbonate (Na₂CO₃•1.5H₂O₂), peroxypyrophosphates, citrate perhydrates, as well as H₂O₂-producing peracid salts or peracids, such as perbenzoates, peroxaphthalates diperazelaic acid or diperdodecandic acid.

In order to achieve an improved bleaching effect when washing at temperatures of 60°C and lower, bleach activators can be incorporated into the preparations. Examples thereof are N-acyl- or O-acyl compounds that form organic peracids with H₂O₂, preferably N,N'-tetraacylated diamines, such as N,N, N', N'-tetraacetylethylenediamine, as well as carboxylic acid anhydrides and esters of polyols, such as glucose pentaacetate.

The washing agents can contain, as optical brighteners, derivatives of diaminostilben disulfonic acid or alkali metal salts thereof. Suitable compounds are, for example, salts of 4,4'-bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl amino)stilbene-2,2'-disulfonic acid or similarly constructed compounds, which bear, instead of the morphilino group, a diethanolamino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group. Furthermore, brighteners of the type of substituted 4,4'-distyryldiphenyl can be present; for example, the compound 4,4'-bis(4-chloro-3-sulfostyryl)diphenyl. Mixtures of the above-mentioned brighteners can also be used.

As enzymes, it is possible to use those belonging to the class of proteases, lipases and amylases, etc., and mixtures thereof. Particularly well-suited enzymatically active compounds are those from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, and *Streptomyces griseus*. The enzymes can be adsorbed to carrier substances and/or embedded in envelope substances, for protection against premature decomposition.

As stabilizers, particularly for per compounds and enzymes, it is possible to consider salts of polyphosphonic acids, such as 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP) and aminotrimethylenephosphonic acid (ATP) or diethylenetriaminepentamethylenephosphonic acid (DTPMP or DETPMP).

Examples

Examples 1-5

For the manufacture of textile washing agents in the form of the granulates according to the invention, which are storage stable and pourable, in the mixing ratios represented in Table 1, two mixture components which were first obtained separately, are mixed and worked up.

The first mixing component was a spray-dried powder (tower powder) based on the following main components:

Surfactant mixture I	17.5 wt%
Calcined NaOH	35 wt%
Zeolite NaA, anhydrous substance	22 wt%
Acrylic acid copolymer (Sokalan CP5®)	10 wt%
Water, bound	8.2 wt%
Water, free	1.8 wt%
*	

The remainder consisting of the usual washing agent auxillary agents.

Surfactant mixture I consisted of Na-dodecylbenzenesulfonate (ABS) and tallow alcohol reacted with 5 ethylene oxide groups (EO) in the ratio 11.5:1.

The second mixing component was a nio surfactant-containing carrier bead, which consisted of the following main components:

C ₁₂ -C ₁₈ fatty alcohol with 5 EO	22 wt%
Zeolite NaA, anhydrous substance	55 wt%
Acrylic acid copolymer (Sokalan CP5®)	3 wt%
Water, bound	14.5 wt%
Water, free	1.3 wt%

The remainder consisted of sodium sulfate and other conventional auxillary agents.

In the procedure described in detail below, the two mixture components were reduced in size and mixed, then the required quantity of water and the quantity indicated in each case in

Table 1 of 55% aqueous paste of ABS was added by pumping. Finally, in the Examples 1-3, sodium perborate monohydrate was added and briefly subjected to post mixing.

The pourable material so produced was then led to homogenization compaction and plasticizing. The composition formed was extruded in the form of strands, cut off to form cylindrical granulate parts, rounded and dried.

The following detailed information applies:

Premixture manufacture

In a charge mixer (20 L), equipped with a knife head for dividing into small parts, the tower powder (TP) and the carrier bead (TB) were placed and mixed for 0.5 min. With running mixer and knife head hacking device, the required water quantity and, subsequently, the entire ABS paste was added by pumping through a slit nozzle (2.5 min). Then, if required, the entire quantity of Na-perborate monohydrate was added, and subjected to 1 min of post mixing. The resulting premix was pourable and it could be used for feeding the continuous kneader extruder installation.

Kneader extruder/granulation

The premix obtained was continuously introduced into a 2-screw kneader (extruder), whose housing, including the extruder-granulation head, had been heated to approximately 45-50°C. Due to the shearing effect of the barrel extruders, the premix was plasticized, and then extruded through the extruder-head hole nozzle plate to form fine strands (1.0 and 1.2 mm diameter), and after exit from the nozzle, the strands were reduced to the smaller size by means of a breaking knife to form cylindrical granulates (length/diameter ratio approximately 1, hot breaking).

Rounding

The warm and humid granulate obtained from the extruder granulation was rounded in a conventional commercial rounding apparatus of the marumerizer type in batches or continuously, with the addition of zeolite NaA powder as powdering agent.

By varying the granulate residence time in the rounding apparatus and the rotation rate of the apparatus disk, the desired degree of rounding was set.

Granulate drying

The humid granulate from the rounding apparatus were dried in a discontinuously operating fluidized bed dryer at an inlet air temperature of 75-80°C until a product temperature

of 55-60°C was achieved, for 15 min. After cooling of the product to 30°C with cold air, a product with good pourability was obtained.

Granulate sieving

The very dust-depleted product was sieved through a sieve with a mesh width of 1.6 mm. The retained material portion with sizes above 1.6 mm was, in all cases, at most approximately 3%. The sieved grain material was, in each case, used as starting material for the preparation of the mixture of washing agent end products.

	Table 1				
← Extrudierfähige		(2) Bo	eispiele		
Vorgemische	1	2	3	4	5
3 Zusammensetzung (in Gew%)	50,3	50,3	51,12	60,91	62,6
(Y)Turmpulver	23,1	23,1	23,47	28,0	28,7
Trägerbead (1) No. Book and Monohydrat	16,0	16,0	16,27	-	-
(Na-Perborat-Monohydrat	8,55	8,55	4,06	8,57	4,2
7) ABS-Paste 55%ig 8) Wasser, zusätzlich	2,05	2,05	5,08	2,52	4,5
Extrusionsbedingungen					
Extruder-Druck (bar)	100	115	80	107	95
(II) Lochdüsen (mm)	1,2	1,0	1,2	4,0	1,2
(2)Extruder-Durchsatz (kg/h)	60	55	50	47	40
(3)Produkt-Austrags-		50	AC	43,5	41
temperatur (°C)	53	50	46	43,0	41
Chargen-Rondierung	•	. 1	1	1	1
Chargenzeit (min)	1	. 1	•	•	•
(\forall \)Rotor-Umfangsge- schwindigkeit (m/s)	30	30	30	30 .	30
schwindigkeit (m/s) 7 Zeolith NaA-Pulver (Gew%		3,0	3,0	3,0	3,0
	,, 0,0	- •	•		
Wirbelschichttrocknung (9) Zulufttemperatur (°C)	75	75	75	75	75
(°C)	60	60	60	60	60
(2) Siebung					
(%) Granulat-Ausbeute	97	97	97	97	97
(3) Granulat-Schüttgewicht	950	960	910	890	910
(g/1)					
Premix capable of extrusio Examples Composition (in wt%) Tower powder Carrier bead	n		runn a	i kala i ¹ ti Magazi end	: .

- 7 ABS paste 55%
- 8 Water, additional
- 9 Extrusion conditions
- 10 Extruder pressure (bar)
- 11 Hole nozzles (mm)
- 12 Extruder output (kg/h)
- 13 Product output temperature (°C)
- 14 Charge rounding
- 15 Charge time (min)
- 16 Rotor circumferential speed (m/s)
- 17 Zeolite NaA powder (wt%)
- 18 Fluidized bed drying
- 19 Inlet air temperature (°C)
- 20 Product temperature (°C)
- 21 Sieving
- 22 Granulate yield (%)
- Granulate bulk density (g/L)

Example 6

According to the procedure of Examples 1-5, a tower powder (ABS 9%, calcined soda 25%, zeolite NaA (anhydrous substance) 38%, acrylic acid copolymer 8%, water 15%, the remainder consisting of the usual washing agent components) was reacted in a quantity of use of 88.5 wt% with 2.5 wt% of water, 5 wt% of niosurfactant based on C₁₂-C₁₈ fatty alcohol • 5 EO and 4 wt% of 55% ABS Na paste.

The granulate grains obtained were storage resistant, pourable, and had a bulk density of 950 g/L.

Example 7

During the processing of an active ingredient mixture consisting of tower powder and carrier beads, analogous to Examples 1-5, and the use of a 40% solution of the acrylic acid copolymer (commercial product Sokalan CP 5®) in a quantity of 4.5 wt% as plasticizer, and with the additional introduction of water at 6 wt%, granulates in bead form were again obtained which were storage stable, pourable and also presented good water solubility.

Example 8

In the sense of the teaching of Examples 1-5, the following mixture components were used:

- myer finally ver

Pourable tower powder based on the following main components: 22 wt% of surfactant mixture I, 2.5 wt% of Na soap made on talc base, 15 wt% of calcined NaOH, 7 wt% of water

Pourable tower powder based on the following main components: 22 wt% of surfactant mixture 1, 2.5 wt% of Na soap made on talc base, 15 wt% of calcined NaOH, 7 wt% of water glass, 26.5 wt% of zeolite NaA (anhydrous substance), 7.5 wt% of acrylic acid copolymer, 12 wt% of water, and the remainder consisted of the usual additives.

Carrier beads based on the following main components: 22 wt% of C₁₂-C₁₈ fatty alcohol • 5 EO, Na soap on a tale base 2 wt%, zeolite NaA (anhydrous substance) 55 wt%, acrylic acid copolymer 3 wt%, water 15 wt%.

The material, which had been reduced in size and mixed according to the work protocol of Examples 1-5, was reacted with approximately 11 wt% (with reference to the total mixture) of 60% ABS paste and homogenized. The resulting material was compacted with plasticizing by kneading and extruded into shape. The granulates produced were storage resistant (storage time: 1 year), pourable and flowable, and they presented good mixing properties; their bulk density was in the range of 900-950 g/L.

Example 9

A phosphate-free and pH-neutral tower powder of the following composition

Surfactant mixture I 16 wt%
Soap 2.8 wt%
Zeolite 16.0 wt%
Sokalan CP 5® 3.2 wt%

Na₂SO₄ 58 wt%

The remainder consisted of the usual small components

was thoroughly mixed with 5 wt% of ABS paste (40%) and then first plasticized in an extruder and then extruded through a hole disk with 1.2 mm nozzle bores. The temperature increase of the jacket was managed in such a manner that the product temperatures achieved were 45-50°C. The compacted composition strands exiting from the nozzle plate were cut by circumferentially running knives, resulting in cylinder-shaped particles with a length/diameter ratio of approximately 1. The still-warm particles were rounded in a marumerizer with the addition of 2 wt% of zeolite NaA powder, and dried as described above, in a fluidized bed dryer. After drying, products with bulk densities of 850-920 g/L were obtained; the bulk density in each case was dependent on the degree of rounding.

The workup with 3 wt% of conventionally used washing agent small components (perfume, enzyme, optionally dye specks) did not lead to an essential change in the bulk density.

Example 10

A mixture of 12.5 wt% ABS and 7.5 wt% C₁₂-C₁₈ fatty alcohol • 5 EO, 25 wt% NaOH, 40 wt% of zeolite (anhydrous substance) and 12 wt% of bound water, as well as several small components was worked up in a mixer, and then exposed to mist with 5 wt% of a 55% ABS paste, with reference to the total of the mixture and ABS paste.

The plasticizing with compaction and compression of the compacted composition was carried out in a pellet press. The individual steps were as follows:

The above-described prepared premix was introduced through a conveyor screw into a ring-shaped space of the pellet press. The press consisted of a rotating wood roller, into which radial bores had been placed, distributed over the entire circumference. In this ring matrix, a compression roller was arranged off-center. In this test, a ring matrix with a diameter of approximately 80 mm and approximately 500 bores was used. The bore diameter was 1.5 mm.

As a result of the worm dosage, a continuous introduction of product was achieved. In the slit between the roller and the matrix, the product was compacted. When the pressure, defined by the extrudability of the composition, was reached, the product was extruded through the radial canals of the matrix, and the entire strand was shifted by the corresponding length. By means of a knife attached to the external side of the matrix, the strand was then cut to a length of 1.5 mm. The resulting cylindrical granulates were rounded in an additional process step.

This step consists of a roll-off movement in a rounding apparatus. Depending on the residence time (15-120 sec) in this rounding apparatus, either granulates that were only rounded at the corners were obtained, or bead-shaped granules.

In an additional test, the rigidity of the granulates was further improved by the addition of 3 wt% of zeolite NaA in the rounding step.

By a subsequent drying in a fluidized bed drier, the water required for the granulation was again separated.

Abrasion-resistant granulates with very good pourability and a dry-products bulk density of 950 g/L were obtained.